



Ingeniería de Capas Delgadas de InAlN para Fotónica y Electrónica de Alta Frecuencia

José M. Manuel Delgado

Memoria de Máster en Ciencias y Tecnologías Químicas

ÍNDICE

Primera Parte. Formación teórica.

- 1. Módulo común. pg. i.
- 2. Módulo específico. pg. iii.

Segunda Parte. Trabajo de investigación.

Presentación

Lista de acrónimos

- 1. *Introducción.* pg. 1.
 - 1.1. Semiconductores III-V con nitrógeno. pg. 1.
 - 1.2. Semiconductores III-N. pg. 4.
 - 1.2.1. Binarios, ternarios y cuaternarios. pg. 4.
 - 1.2.2. Nitruro de indio y aluminio (InAlN). pg. 9.
 - 1.2.3. Heteroepitaxia y comportamiento elástico de semiconductores III-N. pg.11.
 - 1.2.4. Defectos estructurales de semiconductores III-N. pg.15.
 - 1.3. Motivación, objetivos e hipótesis del estudio. pg.17.
- 2. *Experimental.* pg.21.
 - 2.1. Introducción. pg.21.
 - 2.2. Crecimiento de heteroestructuras InAlN/GaN. pg.21.
 - 2.2.1. Epitaxia de haces moleculares asistida por plasma generado mediante radiofrecuencia (RF-PAMBE). pg.22.
 - 2.2.2. Otras técnicas de crecimiento de InAlN. pg.25.
 - 2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). pg.26.
 - 2.3.1. Introducción. pg.26.
 - 2.3.2. Preparación de muestras electrón-transparentes. pg.28.
 - 2.3.2.1. Preparación de las balsas. pg.29.
 - 2.3.2.2. Desbaste mecánico y corte ultrasónico. pg.30.
 - 2.3.2.3. Adelgazamiento iónico. pg.30.
 - 2.3.3. El microscopio TEM. pg.31.
 - 2.3.4. Equipamiento TEM usado. pg.32.
 - 2.3.5. Técnicas derivadas del TEM para diversos análisis. pg.33.
 - 2.3.5.1. Análisis estructural mediante TEM. pg.33.
 - 2.3.5.1.a. TEM convencional (CTEM); contraste de difracción (DC); modo de 2 haces (2B);

campo brillante (BF), campo oscuro (DF), y haces débiles (WB).	pg.33.
2.3.5.1.b. Difracción de electrones de área seleccionada (SAED).	pg.34.
2.3.5.1.c. Contraste de fase: TEM de alta resolución (HRTEM).	pg.35.
2.3.5.2. Análisis composicional mediante TEM.	pg.35.
2.3.5.2.a. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).	pg.36.
2.3.5.2.b. Detección anular de electrones de alto ángulo en modo de campo oscuro (HAADF).	pg.37.
2.3.5.2.c. Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS).	pg.37.
2.4. Otras técnicas de caracterización usadas.	pg.39.
2.4.1. Basadas en rayos X: Difracción de rayos X (XRD); XRD de alta resolución (HR-XRD) y mapas de espacio recíproco (RSM).	pg.39.
2.4.2. Basadas en iones: Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).	pg.42.
3. <i>Resultados y discusión.</i>	pg.43.
3.1. Comportamiento elástico de capas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.	pg.43
3.1.1. Constantes reticulares y elásticas de AlN, InN y GaN.	pg.43.
3.1.2. Constantes elásticas y coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tipo wurtzita.	pg.47.
3.1.3. Determinación de la composición de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tipo wurtzita crecido en el plano basal a partir de medidas de deformación.	pg.49.
3.1.4. Espesor crítico de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre la superficie polar del GaN.	pg.50.
3.2. Proceso de optimización de heteroestructuras LM-InAlN/GaN (muestras S1 y S2).	pg.52.
3.2.1. Crecimiento de las muestras y caracterización por XRD.	pg.53.
3.2.2. Caracterización mediante TEM.	pg.55.

3.2.3. Caracterización mediante HR-XRD.	pg.63.
3.2.4. Presencia de subcapas de InAlN con falta de estequiometría ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$).	pg.65.
3.2.5. Descripción de los defectos estructurales presentes.	pg.70.
3.3. Proceso óptimo de obtención de heteroestructuras LM-InAlN/AlN/GaN (muestra S3).	pg.73.
3.3.1. Crecimiento de la muestra.	pg.73.
3.3.2. Caracterización, estudio de defectos y discusión.	pg.74.
4. Conclusiones.	pg.79.
5. Informe del trabajo de investigación.	pg.81.
5.1. Descripción de la actividad realizada.	pg.81.
5.2. Informe del tutor.	pg.84.
6. Referencias.	pg.86.

Primera Parte.

Formación

Teórica.

1. MÓDULO COMÚN.

CURSO: AVANCES EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS.

Prof. Responsable: Dra. María del Carmen Puerta Vizcaíno.

Valoración:

Las doce conferencias impartidas en este curso por expertos en distintas áreas del conocimiento técnico y científico en activo proporcionaron al autor de este trabajo una visión general del estado del arte en distintos campos de investigación (desde la metalurgia hasta la fotónica o la bioingeniería). Además de esto, las charlas, de un nivel alto en sus respectivas temáticas pero, aun así, con un fuerte carácter didáctico, aportaron conocimientos científicos multidisciplinarios al autor de este trabajo, aumentando el poso de cultura general científica del mismo.

CURSO: GESTIÓN INTEGRADA DE PROCESOS.

Prof. Responsable: Dr. Carmelo García Barroso y Dr. José Manuel Igartuburu Chinchilla.

Valoración:

Mediante la realización de este curso, se adquirió el conocimiento necesario para adecuar instalaciones como laboratorios o plantas de fabricación de cualquier tipo para el desarrollo de la actividad laboral en condiciones de seguridad mediante la aplicación de las distintas normativas existentes al respecto. Los conocimientos adquiridos durante este curso son de gran interés para el alumno de máster, que realiza su trabajo diario en este tipo de instalaciones.

CURSO: METODOLOGÍA DE LA I+D+i.

Prof. Responsable: Dr. José Manuel Igartuburu Chinchilla.

Valoración:

Este curso da a conocer las distintas herramientas administrativas y las diversas opciones necesarias para desarrollar una actividad científica y/o empresarial satisfactoria. El autor de este trabajo ha adquirido una amplia visión de la puesta en valor del conocimiento académico gracias a temas tratados en el curso, como las búsquedas bibliográficas o las distintas becas o ayudas existentes a niveles nacionales e

internacionales, así como también la creación de empresas “*spin off*”, producción de patentes o los organismos administrativos que apoyan al investigador emprendedor.

CURSO: TÉCNICAS AVANZADAS DE DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.

Prof. Responsable: Dr. Sergio I. Molina Rubio.

Valoración:

Este curso ha sido fundamental en la formación del autor de este trabajo, dado que en él se exponen las diversas técnicas existentes y accesibles en la UCA para la caracterización estructural de materiales (basadas en rayos X, haces de electrones, etc). Esto ha provisto al alumno de máster de una amplia visión de las distintas posibilidades a la hora de estudiar un material, que completan las técnicas TEM usadas más directamente para desarrollar el trabajo de investigación que se expone en la segunda parte de esta memoria.

2. MÓDULO ESPECÍFICO: MATERIALES.

CURSO: TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES.

Prof. Responsable: Dr. Manuel Domínguez de la Vega.

Valoración:

A pesar del hecho de comprender técnicas no directamente relacionadas con la línea de investigación de los materiales específicos en la que toma parte el autor de esta memoria de máster, el curso muestra metodologías muy interesantes de aplicación a materiales, como son las microscopías de proximidad para el estudio de superficies, o la monitorización óptica. Por otra parte, en las explicaciones acerca de las técnicas de difracción avanzada o en las de caracterización de materiales por espectroscopía se mostraron conceptos generales de base empírica o teórica de mucho valor para la formación del alumno.

CURSO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE MATERIALES.

Prof. Responsable: Dr. José Juan Calvino Gámez.

Valoración:

Dado que la microscopía electrónica de transmisión es la principal herramienta usada por el autor de este trabajo para el estudio de materiales semiconductores, es inmediato colegir que éste es uno de los cursos que más interesaron a dicho autor, ya que le proveyeron del fundamento físico tras las técnicas que usa en su labor investigadora diaria, así como de las habilidades para trabajar con las herramientas informáticas más comunes en el mundo de la microscopía electrónica (bases de datos cristalográficas, programas de tratamiento de imágenes, etc.).

CURSO: NANOMATERIALES.

Prof. Responsable: Dr. Serafín Bernal Márquez.

Valoración:

Este curso ha proporcionado al alumno del máster una visión de las propiedades y técnicas de estudio de materiales nanoestructurados desde un punto de vista macroscópico. El grupo de investigación al que está asociado el autor de este trabajo estudia, entre otras temáticas, materiales nanoestructurados, pero desde el punto de vista de su estructura íntima, por lo que conocer cómo estos materiales mejoran las

propiedades macroscópicas de otros materiales no nanoestructurados supone un complemento muy beneficioso al conocimiento que el estudiante ya tiene acerca de estos materiales.

CURSO: MATERIALES DE INGENIERÍA.

Prof. Responsable: Dr. David González Robledo.

Valoración:

Este curso ha proporcionado al alumno una visión de los distintos grupos de materiales estructurales existentes, así como de sus propiedades de interés industrial. Es uno de los cursos que más ha interesado al autor de este trabajo, ya que gira en torno a la ciencia e ingeniería de materiales, que es el *leit motiv* del grupo de investigación al que está asociado.

Segunda Parte.

**Trabajo de
Investigación.**

PRESENTACIÓN

<i>Título</i>	Ingeniería de Capas Delgadas de InAlN para Fotónica y Electrónica de Alta Frecuencia.
<i>Autor</i>	Lcdo. D. José Manuel Manuel Delgado.
<i>Programa de máster</i>	Ciencias y Tecnologías Químicas. Especialidad: Microscopía Electrónica y Materiales.
<i>Línea de investigación</i>	Diseño y caracterización de heteroestructuras III-N.
<i>Tutores de la investigación</i>	Dr. D. Francisco Miguel Morales Sánchez (TU).

La actividad y los resultados recogidos en la presente memoria es fruto del trabajo desarrollado en los últimos meses, período correspondiente al desarrollo del módulo de aplicación (orientación de “trabajo de investigación o aplicación”) del Máster “Ciencias y Tecnologías Químicas” impartido por la Universidad de Cádiz (UCA). El trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la UCA bajo la dirección del Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez, Titular de Universidad del área de conocimiento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica grupo de investigación “*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*” (equipo del Plan Andaluz de Investigación de la Junta de Andalucía con código TEP-0120 dirigido por el Prof. Dr. Rafael García Roja, Catedrático de Universidad). .

El trabajo se desarrolló en el contexto del Proyecto Nacional MAT 2007-60643, dirigido por el Dr. David González Robledo; y de la Red de Cooperación Europea “*Novel gain materials and devices based on III-V-N Compounds*” (COST-MP0805) que coordina el Prof. Dr. Naci Balkan de la Universidad de Essex (R.U.) y en el cual el Dr. F. M. Morales es miembro del Comité de Gestión en España. Las labores se realizaron en colaboración con el centro “*Fraunhofer Institute for Applied Solid State Physics*” de Friburgo en Alemania, dirigido por el Prof. Dr. Oliver Ambacher.

Puerto Real, 30 de Noviembre de 2009

VºBº

LISTA DE ACRÓNIMOS

2DEG	Gas Electrónico Bidimensional.
2B	Modo de 2 Haces.
BEP	Presiones Equivalentes de Haces.
BF	Campo Brillante.
CLT	Espesor Crítico de Capa.
CTEM	TEM Convencional.
DB	Frontera entre Dominios.
DBR	Espejo de Bragg Continuo.
DC	Contraste de Difracción.
DF	Campo Oscuro.
DS	Dominio Estructural.
ED	Difracción de Electrones.
EDX	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.
EELS	Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones.
FEG	Cañón de Electrones por Efecto Campo.
FET	Transistor de Efecto Campo.
HAADF	Detección Anular de Electrones de Alto Ángulo en modo de Campo Oscuro.
HELLISH	Heteroestructura Semiconductora de Electrones Calientes
HEMT	Transistor de Alta Movilidad Electrónica.
HRTEM	TEM de Alta Resolución.
HR-XRD	Difracción de Rayos X de Alta Resolución.
LED	Diodo Emisor de Luz.
LM	Ajustado a la red.
MBE	Epitaxia de Haces Moleculares.
MD	Dislocación de Desajuste.
MEMS	Sistema Micro-Electro-Mecánico.
ML	Monocapa.
MOCVD	Deposición Química en Fase Vapor de Compuestos Organometálicos.
MOVPE	Epitaxia en Fase Vapor de Compuestos Organometálicos.

NCD	Nitruro Cúbico Diluido.
NEMS	Sistema Nano-Electro-Mecánico.
AO	Desordenamiento Atómico (<i>ordering</i>).
PAMBE	Epitaxia de Haces Moleculares Asistida por Plasma.
PC	Contraste de Fase.
PS	Separación de Fases.
PVTEM	TEM en Visión Planar.
RCELED	Diodo Emisor de Luz de Cavidad Resonadora.
RCEPD	Fotodetector de Cavidad Resonadora.
RF-PAMBE	Epitaxia de Haces Moleculares Asistida por Plasma generado por Radio-Frecuencias.
RSM	Mapa del Espacio Recíproco.
SAED	Difracción de Electrones de Área Seleccionada.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
SF	Fallos de Apilamiento.
SIMS	Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios.
STEM	Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión.
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión.
TD	Dislocación de Desajuste.
UHV	Ultra Alto Vacío.
VCSEL	Láser Emisor en Superficie de Cavidad Vertical.
VCSEA	Amplificadores Ópticos en Superficie de Cavidad Vertical.
XRD	Difracción de Rayos X.
XTEM	TEM en Sección Transversal.
WB	Haces Débiles.
WZ	Wurtzita.
ZN	Cinc-blenda.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. *Semiconductores III-V con nitrógeno.*

En estos momentos la investigación científica en los campos de la optoelectrónica, la fotónica y la electrónica de alta frecuencia se centra en el desarrollo de materiales para láseres, detectores, filtros, amplificadores de luz, transistores y otros muchos componentes de dispositivos que puedan operar en rangos del espectro o frecuencias determinados. Algunos ejemplos típicos de estas aplicaciones serían los diodos emisores de luz (LEDs), los láseres emisores en superficie de cavidad vertical (VCSELs), los reflectores de Bragg distribuidos (DBRs), los fotodetectores y diodos emisores de luz de cavidad resonadora mejorada (RCEPDs y RCELEDs), los amplificadores ópticos en superficie de cavidad vertical (VCSOAs), o los transistores de alta movilidad electrónica (HEMTs). En la actualidad se están desarrollando otros dispositivos de nueva generación, como, por ejemplo, una serie de multi-emisores de luz y radiación laser basados en heteroestructuras semiconductoras que usan el principio físico del electrón caliente (HELLISH). Pero la variedad de nuevos dispositivos es tan amplia, que éstos que se acaban de presentar son sólo algunos ejemplos de sus diversas aplicaciones. No cabe duda de que el progreso tecnológico conlleva una evidente necesidad de fabricar dispositivos, nuevos o mejorados, potencialmente activos en algunos rangos concretos de longitud de onda (λ) que todavía no han sido explotados de forma óptima.

Las familias de semiconductores más relevantes usados como base de la micro- y la nano-electrónica son, por un lado los sólidos elementales, como el silicio (Si) o el germanio (Ge), y por otro, diversos materiales, entre los que se hallan los compuestos binarios IV-IV, III-V y II-VI (formados por combinaciones uno a uno de dos elementos procedentes de cada una de las columnas de la tabla periódica indicadas), y las soluciones sólidas monofásicas constituidas por tres o más elementos de las mismas columnas, conocidas como compuestos ternarios, cuaternarios o quinaris. En estas aleaciones, al igual que en los binarios, las proporciones de elementos constituyentes debe ser idealmente estequiométrica para conservar la electroneutralidad, y la cantidad de cada elemento (en tanto por uno) se indica con los subíndices x , y y/o z . En la Tabla 1 se muestran los elementos que a priori podrían formar parte de los materiales

semiconductores, mientras que en la Tabla 2 aparecen algunos grupos de semiconductores que ya han sido fabricados y para los que actualmente se han desarrollado alguna aplicación industrial/comercial o como prototipo.

Tabla 1. Elementos que juegan un papel importante en el campo de los semiconductores (el superíndice indica el número atómico de cada especie atómica).

II	III	IV	V	VI
⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O
¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S
³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se
⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te
⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po

Tabla 2. Ejemplos de las distintas familias de semiconductores.

Tipos de semiconductores	Ejemplos
Simple	Si, Ge
Binarios IV-IV	SiC, SiGe
Binarios III-V	GaAs, InP, AlN, GaSb, GaN, InSb, AlAs, InN, GaP, AlSb
Binarios II-VI	ZnS, CdS, ZnSe, CdTe, ZnTe, CdSe
Aleaciones	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$

El semiconductor más usado en la electrónica actual es el Si (con un porcentaje superior al 95 %) pero los materiales semiconductores III-V son ya indispensables para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos o para electrónica de alta frecuencia como los láseres de diodos empleados en comunicación por fibra de vidrio o en los sistemas de transmisión y detección sin cables (debido a que suplen al Si en su ineficiencia para emitir luz de forma directa y en otros nichos de su inactividad). Para el desarrollo de estos materiales dos aspectos han sido cruciales: (i) que haya buena miscibilidad entre los átomos que conforman los compuestos III-V, ya que para su fabricación (crecimiento) es imprescindible que se consigan mezclas homogéneas al menor coste; y (ii) que estos compuestos puedan quedar dispuestos en capas apiladas de composiciones y niveles de dopado variables (formando heteroestructuras), ya que las tecnologías necesarias para conseguir el control de estas características a niveles de monocapas (*Monolayers*, ML) de átomos no son ni triviales en su diseño ni de desarrollo simple.

Las posibilidades de modificar las propiedades de las heteroestructuras creciendo aleaciones III-V poli-elementales de 3, 4, ó 5 especies atómicas distintas están

restringidas, a la hora de conseguir la máxima aleación durante su fabricación, por las diferencias que podría haber entre los parámetros reticulares de los binarios III-V que se pudiesen obtener en esas mezclas. Este hecho por tanto delimita el rango de composiciones útiles que se pueden fabricar de forma viable y a las que corresponderían valores del ancho de la banda prohibida (*bandgap*) y de índice de refracción (*n*) diferentes a los de los binarios, siendo fundamentales estos parámetros ya que en sus ingenierías se basan las aplicaciones microelectrónicas, optoelectrónicas y fotónicas. Aunque los alineamientos y las distancias entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción son muy importantes para el buen funcionamiento de los dispositivos basados en heteroestructuras semiconductoras, en muchos casos no pueden variarse a nuestro antojo por la sola combinación de dos compuestos binarios.

En este sentido, del gran abanico de combinaciones III-V hay dos grandes grupos que ya se han ido definiendo como muy destacados. En primer lugar los cristales cúbicos compatibles con GaAs e InP, que son dos compuestos cuya tecnología de fabricación ha madurado desde la década de los 70 del pasado siglo y que actualmente se encuentran disponibles en forma de obleas usadas como sustratos (bases de circuitos y dispositivos microelectrónicos). El segundo grupo incluye a los cristales de nitruros hexagonales cuyos máximos exponentes son AlN y GaN, que aunque tienen una menor trayectoria y todavía no se sintetizan en grandes volúmenes monocristalinos, han tenido una gran repercusión industrial en los últimos 10 años.

Mediante la mezcla de los semiconductores GaAs e InP con otros binarios cúbicos de parámetros reticulares parecidos (como son el InAs o el GaSb) se puede abordar una ingeniería de bandas energéticas, provocando la modificación de la posición de los bordes de bandas (*band-edges*) en rangos delimitados del número de onda. Estas modificaciones llevan a transiciones electrónicas con λ que alcanzan máximos de 1,2 μm para materiales de base GaAs y 2,1 μm para los basados en InP. No obstante, estas limitaciones en la electrónica basada en InP, GaAs y otros arseniuros, fosfuros o antimoniuros binarios pueden reducirse enormemente si se incorpora una cantidad residual de nitrógeno ($N < 3\%$) en sustitución del elemento del grupo V, fundamentándose en las observaciones previas de este fenómeno para compuestos como el GaAs(N) o el InGaAs(N), de forma que se ha constituido un grupo de aleaciones conocidas como los nitruros cúbicos diluidos (NCDs): III-V(N) o nitruros “blandos”.

1.2. Semiconductores III-N.

1.2.1. Binarios, ternarios y cuaternarios.

Cuando se habla de semiconductores III-N, nitruros del grupo III, o nitruros “duros”, se hace referencia a compuestos de una solución sólida de una sola fase estequiométrica en la que la suma de los átomos de elementos del grupo III debe ser del 50% de la cantidad de átomos de la aleación, y el nitrógeno debe suponer la otra mitad de los átomos, cosa que no ocurre con los nitruros diluidos.

Los compuestos III-N, a diferencia de los compuestos convencionales III-V (GaAs, InAs o InP), pueden sintetizarse en dos o más fases diferentes que oscilan entre dos situaciones límites: una hexagonal, tipo wurtzita (*Wurtzite*, WZ) y otra cúbica, tipo cinc-blenda (*Zinc-blende*, ZB). Este fenómeno de crecimiento en varias formas distintas es un tipo de polimorfismo denominado politipismo cuyo mayor exponente es el semiconductor SiC, aunque se debe decir que para los compuestos III-N la estructura wurtzita es termodinámicamente más estable que la cinc blenda [1].

Desde el punto de vista cristalográfico, las estructuras cinc-blenda y wurtzita son muy parecidas, en ambas los tipos de enlaces III-N son tetraédricos con un apilamiento de sus átomos III y N en planos de máximo empaquetamiento, con una distribución específica de las tres únicas posiciones posibles en sus pares III-N (A, B y C) para mantener ese empaquetamiento compacto. Estas formas de apilarse dan nomenclatura propia a los politipos, teniendo cada fase una asignación que hace referencia al número de capas de la secuencia que se repite y a la fase que se forma (C, cúbico, R, romboédrico, H, hexagonal). Por ello, la fase cinc-blenda (ABCABC...), que se fabrica de forma ocasional, también se conoce como 3C-III-N, y la fase más habitual, que es puramente hexagonal o wurtzita (ABAB...) es la 2H-III-N. No obstante, otras fases como la 4H-III-N (ABCBABCB...), la 6H-III-N, o la 15R-III-N, etc. de hexagonalidad intermedia son factibles.

Los materiales estudiados en el presente trabajo son exclusivamente de tipo wurtzita, de modo que en lo sucesivo, este subapartado se va a centrar en los III-N de estructura hexagonal. El politipo wurtzita (2H-III-N) tiene una celda unidad hexagonal y dos constantes de red, a y c . El grupo espacial es $P6_3mc$ (C_{6v}^4). La estructura wurtzita consta de dos subredes hexagonales empaquetadas, interconectadas entre sí a lo largo del eje c por $5/8$ de la altura de la celda unidad ($5c/8$) [2]. Los compuestos III-N hexagonales

carecen de un centro de inversión fijo perpendicular a su eje c , por lo que las superficies cristalinas pueden tener polaridad de un elemento III (0001) o polaridad N ($000\bar{1}$) [3]. En la Figura 1 se representa la unidad estructural del compuesto 2H-AlN tipo wurtzita, con una representación de sus constantes de red y las direcciones cristalográficas de mayor empaquetamiento.

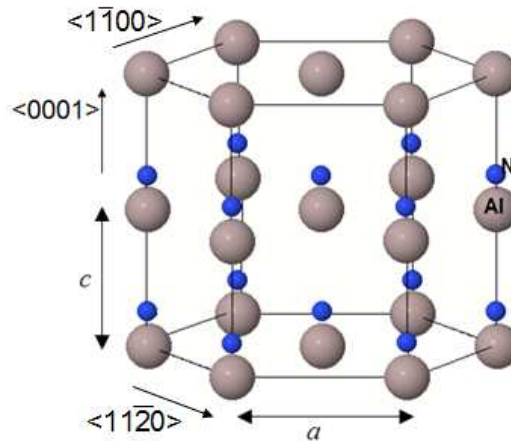


Figura 1. Distribución atómica de los compuestos III-N en su politipo hexagonal (AlN en este ejemplo).

De los compuestos binarios III-N cabe destacar el GaN, cuya tecnología de crecimiento está en una fase de madurez que no se ha alcanzado para otros semiconductores III-N. Esto ha llevado a que sus aleaciones con contenidos bajos de Al o de In sean de uso habitual en dispositivos de emisión de luz y de radiación láser en UV, violeta, azul o verde. Por otro lado, el uso del AlN para láseres en el UV profundo se va haciendo habitual en nanofabricación, almacenamiento de datos o para descomponer de forma eficiente sustancias tóxicas persistentes que causan grandes problemas medioambientales, como por ejemplo las dioxinas y los bifenoles policlorados. La implantación y repercusión de estos materiales ha sido tan importante en los últimos años que, por ejemplo, ya empiezan a fabricarse sustratos monocristalinos de GaN para aprovechar aun más estos nichos de explotación tecnológica a escala industrial. El InN ha sido el último de los nitruros estequiométricos binarios del grupo III que se ha depositado con relativamente buena calidad, aunque su fabricación en grandes volúmenes o superficies se encuentra todavía lejos de estar optimizado. Entre los atractivos que hacen ventajoso al InN, es reseñable que la baja masa del electrón en su seno le confiere una muy alta movilidad electrónica, y que se ha observado una gran acumulación de portadores en sus superficies cuya naturaleza

todavía está bajo debate: por un lado se piensa que es una propiedad intrínseca y por otro se achaca a la facilidad de oxidación de las monocapas que quedan a la intemperie.

Hay un hecho que hizo reconsiderar los usos potenciales de las combinaciones entre AlN y/o GaN con el InN. La reciente aceptación, en el año 2001, de la propuesta del valor del *bandgap* del InN, mucho más bajo que el previamente aceptado, permite prever que las aleaciones ternarias y cuaternarias de nitruros hexagonales con indio (NHIs): In(III)-N, constituirán la familia de materiales químicamente afines entre ellos, activos en el mayor rango posible de anchos directos de banda prohibida. El rango abarca desde UV profundo con la menor λ posible en un semiconductor directo de 0,21 μm (correspondiente a una energía de banda prohibida de 6,026 eV) para el AlN [4], hasta el IR cercano ya que el InN [5] tiene una longitud asociada de 1,97 μm (0,63 eV), pasando por los 0,365 μm (3,4 eV) para la actividad del GaN [6] en el UV cercano.

Sin embargo, el crecimiento de aleaciones de combinaciones del InN con GaN y/o AlN (InGa_{0.5}N, InAlN y InAlGa_{0.5}N) de gran calidad, sobre todo con contenidos medios-altos de In, tiene hoy día una gran dificultad debido a la gran diferencia en las constantes reticulares entre el AlN o el GaN y el InN, con lo que se espera que exista una elevada entalpía de mezcla [7,8] y por ende una baja miscibilidad. Por ejemplo, la temperatura crítica para el crecimiento de In_{0.5}Ga_{0.5}N se ha calculado que debe rondar los 1250 °C; lo cual excede su punto de fusión. También, debido a la elevada presión de vapor del N₂ sobre el InN, el crecimiento de InN y de aleaciones ricas en In necesita realizarse a temperaturas mucho más bajas que la necesaria para la síntesis de otros nitruros como AlN, GaN o AlGa_{0.5}N, del orden de 400-750 °C.

Las aleaciones AlGa_{0.5}N generaron un gran interés para el desarrollo de dispositivos que trabajasen en el rango UV antes del refinamiento del valor de *bandgap* para el InN. La relativamente alta movilidad de los portadores de carga, la bastante bien definida *frecuencia de corte* y la alta eficiencia cuántica del AlGa_{0.5}N ha permitido el desarrollo de elementos basados en este semiconductor, tales como fotodiodos Schottky, fotodetectores de unión p-n, fototransistores, fotodiodos de configuración metal-semiconductor-metal y otros dispositivos que se fabrican desde hace cerca de 10 años. Hoy en día, este ternario se encuentra formando parte de HEMTs de alta eficiencia y en sistemas micro y nano-electro-mecánicos (MEMS y NEMS), que se usan como sensores piezoeléctricos, de presión y de deformaciones, de capacidad eléctrica, etc.

En la última década un gran número de grupos de trabajo han procurado fabricar aleaciones de In(AlGa)N con contenidos de In moderados o altos sin grandes éxitos. La razón por este cada vez más notable interés es el campo de aplicaciones potenciales que abarcan estas aleaciones inexploradas o inéditas en forma de monocristales para optoelectrónica, incluso en el caso de que el InN hubiese tenido el valor anteriormente aceptado para el ancho de banda prohibida de 1,89 eV. El uso de técnicas de epitaxia en fase vapor de compuestos organometálicos (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*, MOVPE), epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), así como la deposición química en fase vapor (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*, MOCVD) ha supuesto una mejora drástica a la hora de conseguir estos materiales con mejor calidad, y ha dado lugar a medidas más fiables de energía de la banda prohibida para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, de muy alto contenido de In, de entre 0,7 y 0,9 eV. No obstante, las composiciones con x entre 0,3 y 0,9 todavía no están controladas y existe un gran dilema sobre si la variación del *bandgap* es lineal o tiene una desviación de la linealidad (cosa que se refleja en el llamado parámetro de *bowing*) muy acusada a medida que varían los contenidos de In. Lo que sí parece claro es que las aleaciones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pueden ser a priori activas en el amplio rango de *bandgap* que va desde 3,4 eV para ($x=0$) hasta 0,63 eV para $x=1$, y que abarcan varias longitudes de onda del UV al IR pasando por el rojo e incluyendo algunas λ cruciales para aplicaciones en almacenamiento de datos, en medicina (terapia fotodinámicas y cirugía no invasiva), medioambiental (células fotoeléctricas y sensores de gases perjudiciales), de seguridad (emisores y detectores de ondas en el rango de los terahercios), o de las comunicaciones (amplificadores, láseres y detectores ópticos).

Estas expectativas se ven avaladas en parte por estudios recientes que han demostrado que es posible el crecimiento de monocristales de hilos cuánticos no soportados (QWRs) de InGaN en todo el rango de composiciones y emisiones previstas [9]. En lo referente a la deposición epitaxial, a excepción del caso de películas muy delgadas (< 50 nm) o de puntos cuánticos (*Quantum Dots*, QDs) de In(Ga)N sobre GaN/zafiro, tanto por MBE como por MOCVD, los resultados hasta hace muy poco tiempo presentaban estructuras con separación de fases y/o baja calidad cristalina. La separación de fases supone una consideración adicional a tener en cuenta en las aleaciones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, particularmente en las composiciones cercanas a $x=0,5$. Sin embargo, utilizando condiciones optimizadas de crecimiento por MBE, se ha

demostrado que se pueden producir películas monofásicas aunque muy rugosas sobre GaN [10]. En el peor de estos casos, la densidad de defectos del tipo dislocaciones de propagación (defectos que se describen en un próximo subapartado) está en torno a 10^{10} cm^{-2} , similar a la de muchas de las películas de InN crecidas por MBE. Un dato importante es el efecto de filtrado que ejerce la aleación ternaria en la propagación de dislocaciones, ya que parece que algunas dislocaciones procedentes de la capa amortiguadora intermedia de GaN no se propagan por la capa de InGaN. Muy recientemente, el equipo de investigadores al que pertenece el autor de esta memoria de máster ha estado implicado en la realización pionera de capas ultradelgadas y monocristalinas de InGaN con $0,4 < x < 0,8$ [11]. Estos precedentes indican una futura optimización en la fabricación de depósitos monofásicos, ya que la tendencia en los últimos años había sido aceptar que la segregación de fases era inevitable en las composiciones intermedias o incluso que esto realmente es positivo para la actividad lumínica y fotovoltaica del InGaN porque los clústeres locales ricos en In y rodeados por volúmenes ricos en Ga pueden actuar como buenos emisores [12]. No obstante, el control de la reproducibilidad de estas microestructuras que se generan de forma espontánea no es trivial y es más lógico afrontar el desafío de realizar una ingeniería de monocristales controlados “a la carta”.

Por último, el compuesto cuaternario InAlGaIn todavía menos explorado también es de particular interés. La temperatura de crecimiento es el parámetro más crítico a la hora de conseguir buenas calidades cristalinas, debido a que se requiere un balance entre las altas temperaturas típicas para crecer capas de alto contenido de Al o Ga y las bajas temperaturas necesarias para una incorporación eficaz de In. Hay tan alta dependencia entre la temperatura del sustrato y la incorporación de In, que los distintos gradientes existentes en una oblea durante una deposición suelen provocar rupturas de la uniformidad composicional. El contenido o fracción molar de AlN también parece influir bastante en el comportamiento del indio, aunque los mecanismos de estas dependencias todavía no están nada claros. Otro factor determinante en la calidad de la epicapa es la velocidad de crecimiento de la misma. Se han descrito las propiedades emisoras de epicapas de $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ con $(0,05 < x < 0,3, 0 < y < 0,16)$ crecidas por epitaxia de haces moleculares asistida por plasma (*Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*, PAMBE) sobre GaN en el rango 565-660°C y se confirma que la incorporación de In es más difícil cuanto mayor es la temperatura y la cantidad de Al [13].

1.2.2. Nitruro de Indio y Aluminio (InAlN).

La aleación ternaria InAlN merece especial mención en este punto, ya que es el material en el que se ha enfocado el presente estudio. Existe una gran esperanza y esfuerzo puestos en tratar de controlar las fases y composiciones de las aleaciones de InGaN, aunque el interés en las aleaciones ternarias y cuaternarias con In donde interviene el Al también están empezando a aumentar. Aunque al añadir aluminio entran en juego más opciones de mezcla y se abren todavía más las posibilidades de actividad de este tipo de materiales hasta los ~6 eV de *bandgap* del AlN, está claro que la síntesis de monocristales se complica aún más por las mayores diferencias de tamaños atómicos y longitudes de enlace implicadas, que van en contra de sus posibilidades de miscibilidad. Existen cálculos teóricos que predicen que el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, sufriría de descomposición espinoidal y por tanto se espera que el crecimiento de capas ternarias de composición controlada sea difícil. De hecho, los pocos estudios microestructurales en películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre GaN muestran la presencia de separación lateral de fases (en el siguiente subapartado se presenta este efecto en detalle) durante el crecimiento que hace que se forme una estructura vertical de agrupaciones de composición rica en Al con forma de panel de abeja [14]. No obstante, el InAlN como semiconductor activo tiene atractivos para aplicaciones en fotónica (DBRs), optoelectrónica (láseres y LEDs) y electrónica de alta frecuencia (HEMTs).

Pensando en las primeras de estas aplicaciones, queda por despejar el comportamiento optoelectrónico del InAlN con claridad para todo su rango de composiciones, ya que los valores determinados para el parámetro de desviación *bowing* han oscilado entre 2,9 y 6,2 eV, siendo 4,7 y 6 eV las propuestas más rigurosas y recientes [15,16]. Esta gran discrepancia se puede atribuir a factores como la pobre calidad de las muestras estudiadas, la falta de composiciones variadas en todo el rango posible, y las diversas técnicas y metodologías usadas para la medida de los *bandgap* y de las composiciones.

Respecto a la aplicación tecnológica de alta movilidad, el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ debería desarrollar el fenómeno llamado de *gas electrónico bidimensional* (2DEG) justo en su intercara según algunos modelos teóricos, y aunque hay algunas demostraciones experimentales de este efecto de alta localización de la densidad de portadores de carga, no existen apenas datos. La tendencia principal respecto a la fabricación de epicapas de InAlN es su crecimiento con estructura ajustada a la red del sustrato sobre el que se

deposita (*Lattice-Matched*, LM). En este sentido, para el valor $x \sim 0,18$ [17] se espera que el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con unos 4,4 eV de *bandgap* ($\lambda \sim 300$ nm) crezca sobre el GaN de forma pseudomórfica, y por ello libre de tensiones, lo que significaría evitar muchos problemas asociados al desajuste reticular, como son los defectos generados por deformaciones de la red ideal debidas a la relajación de las tensiones que degradan los dispositivos. La formación LM del InAlN también facilitaría el crecimiento (sobre regiones no tensionadas) en sustratos semipolares y no polares de GaN, porque en la dirección perpendicular a superficies polares ocurre el fenómeno indeseable de polarización piezoeléctrica.

Además del efecto 2DEG importante para HEMTs y transistores de efecto de campo (FETs), el bajo desajuste implica poder construir materiales InAlN libres de grietas para aplicaciones fotónicas, ya que el compuesto ternario tiene gran diferencia de índice de refracción [18] respecto al GaN ($\Delta n/n$). Recientemente se ha demostrado la fabricación con estos materiales de DBRs de muy alta reflectividad y microcavidades fotónicas de epitaxia total con un alto factor de calidad, de especial interés para implementar cavidades resonadoras en LEDs de baja λ y así extraer la radiación emitida con la máxima eficiencia. Una última aplicación del sistema LM-InAlN/GaN es que, distribuido en forma de hilos cuánticos múltiples (*multi-quantum wires*, MQW), puede ser útil para iluminación basada en estado sólido o en aplicaciones biológicas en moduladores y fotodetectores de alta velocidad que usan la emisión en el IR cercano y medio debido a transiciones entre sub-bandas de energía (*Inter Sub-Band Transitions*, ISBT) [19].

Todas las heteroestructuras InAlN/GaN que se han fabricado hasta el momento se han crecido en su mayor parte de forma no optimizada por deposición catódica (*Sputtering*), MBE asistido por plasma (*Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*, PA-MBE) o MOCVD sobre diversas plantillas de zafiro/GaN o SiC/GaN. El mayor reto en el crecimiento de InAlN es, como ya se introdujo, la baja miscibilidad de sus especies atómicas [20] debido a las diferentes condiciones de crecimiento de sus constituyentes binarios AlN e InN, sobre todo, la gran diferencia en sus correspondientes temperaturas de deposición [21,22]. Así, pocos autores han obtenido estructuras LM-InAlN/GaN. En el año 2004, se anunció la obtención de estructuras de este tipo, con supuesta alta calidad cristalina, mediante *sputtering* [23]. Katzer *et al.* [24] propusieron una optimización para el crecimiento de LM-InAlN, aunque las epicapas obtenidas

mostraban una evidente modulación de fase. Zhou *et al.* [14], en una serie de heteroestructuras InAlN/GaN, crecidas por RF-PAMBE a 465-480°C, observaron las estructuras segregadas en forma de panal de abeja (*honeycomb*), fenómeno que se atribuye a una separación de fase lateral en las primeras etapas del crecimiento. En 2007, R. Butté y sus colaboradores [19] consiguieron fabricar, por MBE y MOVPE, varios dispositivos basados en capas gruesas no agrietadas de LM-InAlN/GaN, mientras que K. Lorenz y col. [25] obtuvieron epicapas de InAlN de ~120 nm de espesor con composiciones uniformes mediante MOCVD a alta temperatura. Recientemente, T. Ive *et al.* [26] estudiaron las propiedades de capas LM (usando obleas de 6H-SiC en lugar del zafiro que es el sustrato más comúnmente usado) y encontraron que tanto la separación de fases, como la presencia de grietas en el InAlN ocurren para las mayores temperaturas de crecimiento debido a las tensiones inducidas por las fronteras entre los granos que se forman a estas altas temperaturas. Más adelante, se observó el desarrollo de dominios en forma de columna durante la deposición de InAlN por MBE para temperaturas por encima de 600°C, de modo que los átomos de In se acumulan en los bordes de las columnas, creando un gradiente de variación composicional hacia el interior de cada columna [27]. La formación de defectos en forma de V que sirven como camino para la migración de átomos de In en el crecimiento de InAlN mediante MOVPE [28] también ha sido descrita recientemente. Por otro lado, el uso de capas intermedias de AlN entre las epicapas de InAlN y el sustrato de GaN ha mejorado la obtención de capas finas y homogéneas de InAlN ajustadas a la red del GaN [29].

1.2.3. Heteroepitaxia y comportamiento elástico de semiconductores III-N.

El crecimiento heteroepitaxial (que consiste en la deposición de una película monocristalina sobre un sustrato también cristalino pero de distinto parámetro reticular, manteniéndose una coherencia entre los planos y direcciones cristalográficas de ambas redes) ha demostrado ser sumamente útil a la hora de conseguir grandes superficies de materiales monocristalinos para los que no existen métodos de producción en forma de grandes volúmenes de monocristales. Este proceso de crecimiento se basa en el mecanismo de auto-ordenación atómica, por el que, mediante el control de las condiciones de crecimiento, se consigue que de forma espontánea nucleen epitaxialmente capas de una alta homogeneidad, formándose así las heteroestructuras autoensambladas.

En una heteroestructura es posible que la influencia del sustrato someta a la capa que se dispone justo encima de éste a una distorsión tetragonal debido a que la tensión biaxial que se genera en la intercara es causada por el desajuste reticular entre sustrato y capa. Esto confiere a la epicapa una deformación de sus parámetros de red respecto a los que le corresponderían a la misma estructura si estuviese relajada. De este modo, se debe tener en cuenta que un heterosistema evoluciona de forma dinámica entre dos casos extremos. Durante el crecimiento pseudomórfico, cuando la epicapa es todavía muy delgada, los parámetros de red de la epicapa se adaptan a los del sustrato. Por otro lado, cuando la epicapa supera un espesor crítico definido se relaja totalmente porque la influencia del sustrato en su seno ya no es notable. De todos modos, es muy habitual encontrar que una epicapa se encuentre en un estado de relajación parcial. En este caso, ambos parámetros de red tienen valores comprendidos entre los que tendrían en los dos casos previos.

Si se considera la teoría para medios elásticos anisótropos para el caso de compuestos III-N con estructura wurzita, en el sistema de coordenadas donde el eje z se sitúa a lo largo de la dirección de crecimiento (0001), y por tanto el plano de coordenadas x - y coincide con el plano basal, hay que considerar tres relaciones de Poisson posibles dependiendo de la dirección de la tensión aplicada. Estos módulos de Poisson (ν_{ij}) se pueden definir como el cociente entre la deformación transversal (i) y axial (j), asumiendo la aplicación de una tensión uniaxial y se expresan como:

$$\nu_{zx} = \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}}; \quad \nu_{xz} = \frac{C_{13}(C_{11} - C_{12})}{C_{33}C_{11} - C_{13}^2} \quad \text{y} \quad \nu_{xy} = \frac{C_{33}C_{12} - C_{13}^2}{C_{33}C_{11} - C_{13}^2} \quad (\text{Ecs. 1, 2 y 3})$$

donde C_{ij} son las constantes elásticas del material.

Otros parámetros elásticos, como el coeficiente de relajación de deformación biaxial (R^B), el coeficiente de deformación hidrostática (R^H) y el coeficiente de Poisson isótropo (R^N) se calculan a partir de las expresiones:

$$R^B = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}; \quad R^H = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}} \quad \text{y} \quad R^N = -2\frac{\nu}{1 - \nu} \quad (\text{Ecs. 4, 5 y 6})$$

Es también posible definir un coeficiente experimental de las tensiones perpendiculares (R^S), en el que los términos ε_a y ε_c son las deformaciones producidas por las tensiones biaxiales a las que está sometida la celda unidad en las direcciones de los parámetros reticulares a y c , respectivamente:

$$R^S = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}; \quad \varepsilon_d = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (\text{Ecs. 7 y 8})$$

para $d = a, c$. Se entiende que d hace referencia al parámetro tensado, mientras que d_0 es el relajado o propio del material en cuestión.

Las medidas experimentales de los parámetros reticulares, además de permitir la caracterización estructural de los sistemas heteroepitaxiales de forma directa, pueden servir para determinar de forma indirecta las composiciones de aleaciones deformadas o no deformadas de naturaleza química indefinida si se conoce bien el comportamiento elástico y estructural del sistema. Esto es así porque al aplicar la teoría elástica anisótropa a materiales hexagonales se entiende que los materiales de buena calidad cristalina crecidos en el plano basal deben presentar valores de R^B y R^S idénticos. Para el caso concreto de láminas delgadas de InAlN crecidas sobre substratos polares de GaN, las epicapas que están sujetas a tensiones biaxiales, ya sean pseudomórficas o parcialmente relajadas, soportan una deformación que comprime negativamente la celda cristalina a lo largo del eje c , ε_c . En este contexto, los coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ son fundamentales para hallar la composición de estas aleaciones en base a la igualdad que se debe establecer entre $R^S(x) = \varepsilon_c(x) / \varepsilon_a(x)$ y $R^B(x) = -2[C_{13}(x) / C_{33}(x)]$, si es que no hay presencia de tensiones hidrostáticas y la aleación ternaria no es subestequiométrica. Por tanto, y como se demostrará más adelante en la parte de resultados, es posible calcular “ x ” cuando se tienen en cuenta las constantes elásticas y de red de las binarios InN y AlN que forman el ternario $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ si se expanden estas dos ecuaciones. En este punto es importante hacer algunas consideraciones sobre las constantes elásticas y reticulares:

En el contexto de este trabajo se supone que las constantes de red, d_0 (i.e., a_0 y c_0), de la estructura wurtzita relajada de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ cumple la ley de Vegard [30] para todo el rango de composiciones entre $x=0$ y $x=1$. Según esta ley, que ha demostrado un buen funcionamiento para infinidad de sistemas cristalinos mixtos, los parámetros reticulares de la celda unidad para una solución sólida ternaria sustitucional continua en la que los átomos o iones sustituyentes están distribuidos al azar deben variar linealmente con la composición entre los valores de constantes de red de los binarios constituyentes. De esta forma, dicha ley se expresa de la siguiente forma para el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$:

$$d_0^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = x d_0^{\text{InN}} + (1-x) d_0^{\text{AlN}} \quad (\text{Ec. 9})$$

La generalización de la ley de Vegard para aleaciones cuaternarias es inmediata.

A pesar del buen ajuste del comportamiento elástico general del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ a esta ley, algunos investigadores han observado ligeras desviaciones o *bowings* para las

constantes reticulares (δ_a y δ_c) [31,32] del comportamiento lineal marcado por la ec. 9, y proponen el uso de otra ecuación sensiblemente modificada:

$$d_0^{In_xAl_{1-x}N} = x d_0^{InN} + (1-x) d_0^{AlN} - x(1-x) \delta_d \quad (\text{ec. 10})$$

En lo que concierne a las constantes elásticas de aleaciones ternarias también se han podido realizar de forma motivada una serie de hipótesis. Desde un punto de vista microscópico, la rigidez o elasticidad de un sólido es proporcional a sus fuerzas de enlace interatómicas, es decir, una medida de la resistencia a la separación de los átomos cercanos. Desde que Keyes [33] encontró que las constantes elásticas de muchos semiconductores III-V son función de sus parámetros reticulares, muchos autores han comprobado y confirmado la linealidad de las constantes elásticas con la composición para aleaciones ternarias [34,35]. No obstante, se debe ser muy cauto con esta afirmación, ya que no hay un absoluto consenso acerca de que las constantes elásticas sigan esta regla. Estrictamente hablando, para describir cualquier respuesta elástica de un medio dado, se necesitan 21 constantes elásticas independientes. Afortunadamente, la simetría del cristal reduce este número, siendo sólo 3 constantes elásticas para un sistema cúbico, y 6, para uno hexagonal, las estrictamente necesarias. Cuando se considera que el medio es elásticamente isótropo, es decir, sus propiedades elásticas no dependen de la dirección, sólo son necesarias 2 constantes elásticas, aunque al usar esta simplificación, los errores pueden aumentar entre un 20 y un 30 % en cristales hexagonales, y cuando se busca precisión, se deben usar las constantes elásticas *correctas*. Por ejemplo, para describir cualquier comportamiento elástico de un material isótropo, sólo se necesitarían las ternas del módulo de Poisson (ν) y el módulo elástico (E), o bien las constantes elásticas C_{11} y C_{12} . Por esta razón, es común considerar el módulo elástico y el módulo de Poisson como constantes elásticas “macroscópicas” que dependen de la composición de forma lineal, en medios isótropos.

De todos modos, el caso de cristales hexagonales es distinto, debido a su anisotropía, y, siendo rigurosos, la dependencia lineal de las constantes elásticas con la composición se debe aplicar al conjunto de las 5 constantes elásticas independientes, incluso si su elección no es obvia. Se pueden definir varios grupos de constantes independientes: las constantes elásticas de rigidez, C_{ij} , las constantes elásticas inversas de rigidez, S_{ij} , o incluso en términos de módulos elásticos, E_ν , G_{ij} o ν_{ij} , y combinaciones de estos. Como cada tipo de constante se puede derivar matemáticamente de otro tipo, si un grupo de constantes elásticas depende linealmente de la composición, esto implica una dependencia no lineal para los otros grupos. Esto lleva a establecer que para los cálculos

y discusión presentados en este trabajo, se va a suponer que los C_{ij} del InAlN siguen la ley de Vegard, de acuerdo con trabajos previos [36,37]:

$$C_{ij}^{In_xAl_{1-x}N} = xC_{ij}^{InN} + (1-x)C_{ij}^{AlN} \quad (\text{ec. 11})$$

1.2.4. Defectos estructurales de semiconductores III-N.

Se considera defecto estructural a una distorsión o imperfección de la red cristalina que afecta al menos a una magnitud equivalente a las distancias del enlace atómico presente. En los sistema heteroepitaxiales, para los casos en que existe un desajuste reticular medio o bajo, el crecimiento de una epicapa se produce inicialmente de un modo pseudomórfico, es decir, manteniendo el mismo parámetro reticular del sustrato, y por tanto la capa permanece totalmente deformada por las tensiones asociadas al desajuste y va acumulando energía elástica a medida que aumenta su espesor. Una vez alcanzado el llamado “espesor crítico de capa” (*Critical Layer Thickness*, CLT), se ve favorecida energéticamente la formación de defectos lineales en la intercara epicapa/sustrato y el sistema evoluciona hacia una configuración de menor energía ya que la epicapa deja de deformarse porque la presencia de las dislocaciones en la intercara es capaz de relajar la tensión previamente acumulada en las epicapas. Se dice entonces que la capa está relajada, y por tanto, no deformada. Este tipo de defectos de intercara, que, por tanto, se propagan con sus líneas paralelas al plano de crecimiento y con su vector de Burguers perpendicular a este plano, ya que se tratan siempre de dislocaciones de borde (*edge*), se denominan “dislocaciones de desajuste” (*Misfit Dislocations*, MDs). Otros defectos lineales que pueden aparecer de forma extendida en medio de la estructura y fuera de la intercara, que se conocen como dislocaciones de propagación (*Threading Dislocations*, TDs), tienen carácter de tornillo, hélice o mixto y las líneas suelen desembocar en las superficies.

Desde que Frank y Van der Merwe [38] introdujeron el concepto de espesor crítico a finales de los años cuarenta del s.XX, muchos investigadores han estudiado y propuesto distintos modelos para la predicción de dicho espesor para capas simples usando distintas aproximaciones. La mayoría de estos modelos se puede englobar en dos grupos: modelos de equilibrio mecánico y modelos de equilibrio energético [39,40,41]. Algunos trabajos previos [42] han determinado que el modelo de Fischer *et al.* predice el comportamiento elástico de aleaciones como el InGaN mejor que otros modelos.

Cabe destacar que la presencia de una alta densidad de TDs en el seno de los materiales nitruros III-N no es tan dramática para el funcionamiento de dispositivos basados en éstos como lo sería para otros semiconductores. De hecho, para el GaN que es el más desarrollado de todos ellos, pocas veces se han descrito volúmenes con una densidad de TDs menor que 10^{-5} cm^{-2} , algo impensable para obleas de Si o GaAs que se usen en un dispositivo electrónicos. Sin embargo, se han fabricado LEDs de GaN que incluso emiten con valores de 10^{-9} cm^{-2} TDs, algo que es extensivo al AlN y al InN, sistemas en los que parece que una cantidad moderada de TDs (10^{-5} - 10^{-9} cm^{-2}) podrían incluso tener algún tipo de beneficio en los rendimientos de determinados componentes.

En aleaciones III-N también han sido descritos varios tipos de defectos planares o volumétricos como son los fallos de apilamiento (*Stacking Faults*, SF), la presencia de regiones mezcladas de distintas fases cúbicas y hexagonales mezcladas, o regiones de la misma fase hexagonal con pequeñas desorientaciones (*Domain Structures*, DS), y las intercaras entre estos dominios, que pueden presentarse como una faltas de coherencia entre cristales adyacentes (*Domain Boundaries*, DB) e incluso con que la polaridad de estos dominios está invertida (*Inversion Domain Boundaries*, IDB). En este sentido, es común que las capas de III-N se dispongan en estructuras de tipo mosaico para aliviar tensiones residuales creadas por el desajuste. Estas estructuras mosaico están conformadas por pseudocristales entre los que existen bordes de grano de muy bajo ángulo ya que las rotaciones entre unos granos y otros pueden ser residuales ($<1^\circ$), o bastante grandes, pero bien definidas para mantener la coherencia estructural ($30^\circ \pm 1^\circ$).

Respecto a la formación de otros tipos de defectos más concretos de aleaciones ternarias o cuaternarias de 2 ó 3 binarios, se sabe también que sobre todo la baja miscibilidad de estas especies, a veces realizado por una deformación biaxial debida al crecimiento heteroestructural, produce un efecto de separación o segregación de fases químicas (*Phase Separation*, PS) [43], así como reordenamientos atómicos a nivel local (*Atomic Ordering*, AO), [44,45].

La separación de fases en el compuesto ternario implica la diferenciación por dominios verticales a lo largo de toda la capa y de tamaños de decenas de nanómetros o de micras, normalmente, de dos o más fases distintas en las que varían las cantidades relativas de aleantes, en lugar de distribuirse homogéneamente a lo largo de todo el volumen, como corresponde al caso de una aleación monofásica ideal. Si estas fases se encuentran en muchos casos distribuidas de forma alterna con un espaciado característico en sus anchos y entre ellas, se puede hablar de modulación de la

composición (en algunos casos esta distribución puede ser el producto de una descomposición espinodal). Por tanto, la heterogeneidad que supone que ocurra PS puede observarse a distintos niveles que van desde el micrométrico hasta el nanométrico. Se podría hablar, por tanto, de “segregación fina” de las fases si las fases se segregan en las unidades de la nanoescala (donde se hace más difícil su observación).

Se produce, además, *ordering*, cuando a nivel muy localizado los átomos de la aleación se secuencian a lo largo de direcciones o planos cristalográficos concretos en disposiciones distintas a las que le corresponderían al cristal supuestamente perfecto, algo que no tiene por qué afectar a la homogeneidad composicional de un volumen de III-N incluso a escala nanométrica y que también dificulta enormemente su caracterización.

Por tanto, en compuestos ternarios y cuaternarios III-V ideales se esperaría que los cristales consistiesen en un entramado atómico de dos subredes interpenetradas, estando los átomos del grupo V en una subred y los del grupo III en la otra, aunque las especies atómicas III o V con radios covalentes distintos estarían dispersas de forma aleatoria en sus redes respectivas. Pero podría ocurrir que los tipos de desviaciones a la disposición aleatoria de las distintas especies (PS, AO) puedan coexistir en el mismo material. La PS es un defecto común en aleaciones ternarias de InAlN, InGaN y AlGaIn, y, por ejemplo, en el InAlGaIn hexagonal se ha detectado separación de fases, de forma gruesa como dominios, y de forma fina como modulación de composición en las direcciones *a* y *b* paralelas a la intercara; y *ordering* en la dirección *c*, perpendicular a ésta, evidenciándose mediante un inesperado reordenamiento de átomos en los planos (0001). Los pocos estudios de caracterización de la microestructura de estas aleaciones cuaternarias InAlGaIn depositadas mediante MOCVD sobre GaN demuestran que se ha de esperar como común la separación de fases hexagonales acompañada por modulaciones regulares de la composición y reordenamientos atómicos (*ordering*) incluso para composiciones LM [46]; y para composiciones más variadas se han registrado fallos de apilamiento de forma extendida con fases cúbicas mayoritarias, que no es la fase esperada cuando se crecen III-N sobre superficies polares de GaN [47].

1.3. Motivación, hipótesis y objetivo.

En los últimos años se están cumpliendo las expectativas en la mejora de la tecnología de las aleaciones III-N que contienen indio, cuyas nuevas composiciones

monocristalinas de fase única, poco optimizadas y poco exploradas o inéditas, les proporcionarían aun mayor actividad en un entorno tan amplísimo de constantes de red y de longitudes de onda que pueden acaparar todo el espectro requerido para la optoelectrónica y la fotónica, así como otros muchos anchos de emisión claves en el sector de las telecomunicaciones (por fibra o sin cables) y en aplicaciones médicas, medioambientales, etc. No cabe duda del interés que tiene seguir explorando las posibilidades de este grupo de materiales y por ello a lo largo de esta sección introductoria se han presentado algunos de los aspectos más importantes que hacen enormemente particulares y atractivos a estos semiconductores y que motivan que se hagan contribuciones a su conocimiento como la que aquí se pretende.

En concreto, el presente trabajo se enfoca en la aleación ternaria InAlN ya que es uno de los grupos de semiconductores III-N que todavía no ha sido ampliamente estudiado, dadas las dificultades que entraña su fabricación (crecimiento monocristalino y monofásico). Esto queda reflejado en el hecho de que haya relativamente pocas referencias a él en la literatura. Un dato muy gráfico del interés creciente, no obstante, es el número de salidas que aparecen bajo la palabra clave de búsqueda “*InAlN*” en una base de datos tan contrastada con la “*Web of Science*” del recurso “*ISI Web of Knowledge*”, publicado por Thomson Reuters, y accesible para todas las instituciones públicas de investigación a nivel nacional en el portal www.accesowok.fecyt.es. En este sentido, de 89 citas encontradas para la producción científica en este tema en la década que va de 2000 a 2009, 78 corresponden a los últimos 5 años y 42 de ellas se realizaron en 2008 y 2009 (el 47 %, casi la mitad del total).

El grupo de investigación en el que se desarrolla el trabajo que aquí se expone es conocido a nivel internacional por su trayectoria de excelencia en el campo de la microscopía electrónica de transmisión de materiales semiconductores y de hecho, cuenta con una notable experiencia en el estudio de materiales III-N como el GaN, el InN o el InGaN. La caracterización de las muestras que se estudiaron fueron parte fundamental en la ingeniería de los procesos de producción de estos materiales, y es en este punto donde las técnicas que hacen uso de haces de electrones demuestran su potencial. Por supuesto, otras técnicas sirven de complemento para el estudio en profundidad de estos materiales, pero los valiosos estudios de TEM precedentes alientan al grupo de investigación CIM de la UCA a seguir estudiando nuevos materiales nitruros III-N.

Por ello, en este trabajo de investigación se realiza una completa caracterización de distintas heteroestructuras de InAlN con sustrato GaN, usando técnicas basadas en la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este estudio se completa con otros resultados de técnicas que no fueron realizadas directamente por el autor de este trabajo, pero que son un buen complemento para llegar a una serie de conclusiones que en definitiva han servido para ayudar a los fabricantes a optimizar un producto consistente en capas depositadas de InAlN. El resultado positivo de este proceso de retroalimentación se comprueba mediante la demostración final de capas de InAlN de una calidad estructural sin precedentes.

En este sentido, el trabajo comenzó con el planteamiento de una serie de hipótesis iniciales que a continuación se presentan y que se podrían resumir así:

- De acuerdo a los cálculos realizados con los valores obtenidos de una recopilación propia de datos de parámetros reticulares relajados (d_0), resultante de una intensa búsqueda bibliográfica de constantes de red para los binarios GaN, AlN e InN, debería ser posible crecer heteroestructuras LM-InAlN/GaN de la mejor calidad (capas de InAlN pseudomórficas y por tanto relajadas de tensiones, ajustadas a la red del GaN), si se llega a tener tal control del proceso que el material ternario que se consiga tenga estructura hexagonal monofásica de composición homogénea y con una fracción molar de InN en torno al 18%.
- Se estima que el método más adecuado para conseguir un control tan cuidadoso en las condiciones de fabricación tan particulares y requeridas para conseguir capas de $\text{In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N}$ es la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) que permite variar con gran precisión las razones de los flujos de precursores, y la velocidad y la temperatura de crecimiento. Por tanto, se propone que las condiciones de crecimiento en MBE afectan de forma directa a la calidad cristalina de las capas de InAlN.
- Basándose en los precedentes de estudios propios de materiales III-N realizados en el grupo de investigación al que está asociado el autor de la presente memoria de máster, se espera que las técnicas principales de análisis utilizadas, basadas en análisis mediante haces de electrones, y la posterior interpretación de las micrografías y diagramas obtenidos, sean muy

adecuadas para caracterizar el material InAlN y contribuir al avance de su conocimiento.

- A pesar de que hay una cierta corriente científica que propone que para el cálculo de los parámetros relajados reticulares de aleaciones $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ se debe tener en cuenta una desviación considerable de la aplicación de la ley de Vegard entre las correspondientes constantes de red de las aleaciones InN y AlN (parámetro conocido como *bowing*, que sí tiene amplia aceptación en el cálculo del *bandgap* de composiciones intermedias de ternarios); basándose en datos que miembros del grupo de investigación al que está asociado el autor de la presente memoria de máster obtuvieron para el comportamiento de los parámetros reticulares de aleaciones InGaN, se propone para las constantes de red la viabilidad de la ley de Vegard sin ninguna modificación.
- En este trabajo se consideran como válidos los valores de los grupos de constantes elásticas individuales para los compuestos GaN, AlN e InN, cuando éstos han sido promediados por métodos estadísticos aplicados a una recopilación de datos de C_{ij} propia, resultantes de una intensa búsqueda bibliográfica de constantes elásticas de los materiales III-N binarios.
- Por último, aunque esta propuesta resulta relativamente transgresora, de acuerdo a resultados recientemente observados para el InGaN por miembros del grupo de investigación, al que está asociado el autor de la presente memoria de máster, se propone y se aplicará en este trabajo la validez de la ley de Vegard para el cálculo de las constantes elásticas $C_{ij}(x)$ de las distintas composiciones del material $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, que puede explicar su comportamiento elástico sin recurrir al concepto de *bowing*.

Es por tanto, **objetivo principal** de este trabajo de investigación, comprobar la validez de las hipótesis propuestas; y que con la aplicación de estas, se puede, ayudar a, y demuestra, que se puede, fabricar $\text{In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N}$ relajado de muy alta calidad estructural y buenas propiedades electrónicas para su aplicación con éxito en dispositivos fotónicos o de electrónica de alta frecuencia.

2. EXPERIMENTAL.

2.1. Introducción.

A lo largo de este capítulo se expondrán las técnicas experimentales usadas durante el período de investigación y que, como se verá en el capítulo de resultados y discusión, han sido necesarias para la concluir con éxito la ingeniería del material estudiado.

En primer lugar, se explican las técnicas de fabricación mediante crecimiento cristalino usadas para obtener las muestras que se han estudiado en el presente trabajo de investigación científica. A continuación, se describen diversas técnicas de caracterización basadas en haces de electrones, en concreto, derivadas del TEM, que han constituido la mayoría de técnicas experimentales empleadas por el autor de este trabajo en su período de investigación. Por tanto, se explicará en esos apartados, también, cuestiones tales como objetivos de la actividad, grado y calidad de participación y aprendizaje alcanzado, tal y como se especifica en las directrices para la redacción de la presente memoria. Por último, se exponen de forma más breve otras técnicas y métodos complementarios que han sido necesarios para llevar a cabo el estudio de estos materiales de la forma más completa posible.

2.2. Crecimiento de heteroestructuras.

Las capas de GaN, AlN y InAlN que forman parte de las heteroestructuras estudiadas fueron crecidas por la técnica de epitaxia de haces moleculares asistida por plasma generado mediante radiofrecuencia (RF-PAMBE). Estas muestras se fabricaron en el último año en las dependencias del *Fraunhofer Institute for Applied Solid State Physics* (IAF) en Friburgo, Alemania, por lo que en este apartado 2.2 se hará un especial hincapié en esta técnica de crecimiento, a pesar de que se describirán otras que otros laboratorios han usado igualmente para la obtención de aleaciones de InAlN, que es el material protagonista en el enfoque de este trabajo.

En general, la estructura de capas de las heteroepitaxias semiconductoras consiste en el siguiente esquema: sustrato / capa amortiguadora / capa(s) epitaxial(es). La capa amortiguadora (*buffer*) suele tener como misión suavizar la diferencia de parámetro reticular entre el sustrato y otras capas epitaxiales dispuestas encima de este. El conjunto sustrato/buffer también se conoce como pseudosustrato o plantilla de

crecimiento (*template*), mientras que el conjunto sustrato/buffer/capa(s) epitaxial(es) constituye la heteroepitaxia si es que sus estructuras cristalinas mantienen la coherencia entre sus redes correspondientes, formándose así heterointercaras abruptas. La capa más superficial de las capas epitaxiales se conoce como epicapa y también suele ser la capa activa de la heteroestructura una vez integrada en un dispositivo.

En el caso concreto del presente estudio, el sustrato es zafiro con su plano basal como superficie expuesta: (0001)Al₂O₃, el buffer consiste en monocapas GaN o bicapas AlN/GaN en la misma orientación y la epicapa o capa activa está constituida por una aleación o solución sólida monofásica ternaria compuesta de In, Al y N.

2.2.1. Epitaxia de haces moleculares asistida por plasma generado mediante radiofrecuencia (RF-PAMBE).

La epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) es un método de crecimiento de capas monocristalinas que ha permitido la obtención de los materiales semiconductores nanoestructurados más avanzados en los últimos 25 años. En el caso de los arseniuros del grupo III (III-As), por ejemplo, el progreso en el control del crecimiento por MBE ha transformado esta técnica de una herramienta de investigación muy sofisticada a un método de producción comercial de semiconductores avanzados [48,49]. Tras superar grandes dificultades iniciales, esta técnica también ha demostrado grandes ventajas para la producción de semiconductores III-P [50]. Dada la importancia, tanto científica como comercial que los semiconductores III-N han adquirido, el desarrollo por MBE de este grupo de aleaciones se convirtió rápidamente en un objetivo prioritario, desde la primera mitad de la pasada década hasta, muy especialmente, los últimos años. No obstante, esta técnica de crecimiento para aleaciones III-N está todavía restringida al campo de la investigación, al contrario de lo que ocurre con técnicas que permiten *a priori* menos control, aunque una vez optimizadas, mucha mayor velocidad de crecimiento de las capas, como por ejemplo ocurre con las técnicas de deposición química de compuesto en fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) o epitaxia de compuesto en fase vapor (*vapour phase epitaxy*, VPE) que incluso se abaratan al usar precursores gaseosos de compuestos organometálicos (MOCVD, MOVPE) en sustitución de los típicos precursores sólidos que se usan en la MBE (SSMBE).

La MBE es una técnica de crecimiento en ultra-alto vacío (UHV) en que se inyectan, mediante unas células de efusión, los elementos que formaran la estructura sobre una oblea de sustrato giratoria, de forma que se puede llegar a controlar el proceso de

crecimiento capa a capa con una precisión de hasta una décima parte de una monocapa atómica (*monolayer*, ML), permitiendo una precisa ingeniería de capas apiladas de semiconductores, y por tanto, del ancho de banda. Esto se logra con el uso de medidores *in situ* para la temperatura y las presiones parciales y trabajando en el régimen conocido como “de Knudsen”, es decir, haciendo que la distancia entre las células de efusión (crisoles conocidos como células de Knudsen) y el sustrato sea menor que el recorrido libre medio de los átomos que formarán la epicapa, por lo que estos podrán alcanzar dicho sustrato. Se emplea un haz de átomos o moléculas generado por evaporación de los elementos deseados, que se encuentran, generalmente en forma sólida, en el interior de las células de Knudsen. Estas células se someten a calentamiento por efecto Joule, y la cantidad proyectada de cada elemento o compuesto se controla mediante un obturador presente en cada celda de efusión. Los haces formados se hacen incidir sobre un sustrato a alta temperatura y es mantenido en las condiciones de ultra alto vacío, por lo que se puede tener un gran control, y ocurre la deposición. Durante el crecimiento de las capas, se suele emitir dentro de la misma campana un haz de electrones acelerados que inciden sobre las primeras capas atómicas con un ángulo rasante y cuya señal de interferencia constructiva se recoge con un detector de difracción de electrones de alta energía en modo de reflexión (RHEED). De este modo, la visualización en directo de los diagramas de difracción formados permiten controlar en cada momento las condiciones idóneas del crecimiento, variando sus parámetros.

Una de las ramas más importantes en el crecimiento de materiales III-V por MBE es la MBE asistida por plasma (*plasma assisted MBE*, PAMBE). En esta subtécnica se usa una fuente de precursores gaseosos (que puede ser provista a las celdas desde cilindros externos) para producir un haz de especies reactivas en forma de plasma que se proyecta. En este trabajo se ha optado por utilizar la nomenclatura PAMBE por ser la adoptada por los crecedores y el gas inerte nitrógeno (N_2) es el más utilizado para obtener el nitrógeno constituyente de las capas de GaN, AlN e InAlN que se produjeron. Otra opción muy extendida para conseguir radicales de N es usar amoníaco reactivo en forma de gas (NH_3) como precursor. Por otro lado, el Ga, Al e In usado provienen de fuentes sólidas, dada la complejidad de las reacciones físico-químicas que se producen no se van a discutir en más profundidad los mecanismos implicados en el presente trabajo ya que no es su objetivo.

Dada la naturaleza inerte del N_2 , el crecimiento de nitruros del grupo III por MBE requiere la generación de radicales de nitrógeno altamente reactivos que se producen

por el plasma en el caso del PAMBE. El desarrollo inicial del PAMBE se hizo usando una fuente de microondas generada por radiación ciclotrón de electrones (*electron cyclotron radiation*, ECR), mientras que en la actualidad es más común el uso de una fuente de radiofrecuencia como energía para formar el plasma (de ahí el término RF-PAMBE), ya que proporciona mayor velocidad de crecimiento de capas, opera mejor a mayor vacío e induce un menor contenido de iones moleculares. En la Figura 2 se presenta un esquema de un sistema de crecimiento RF-PAMBE.

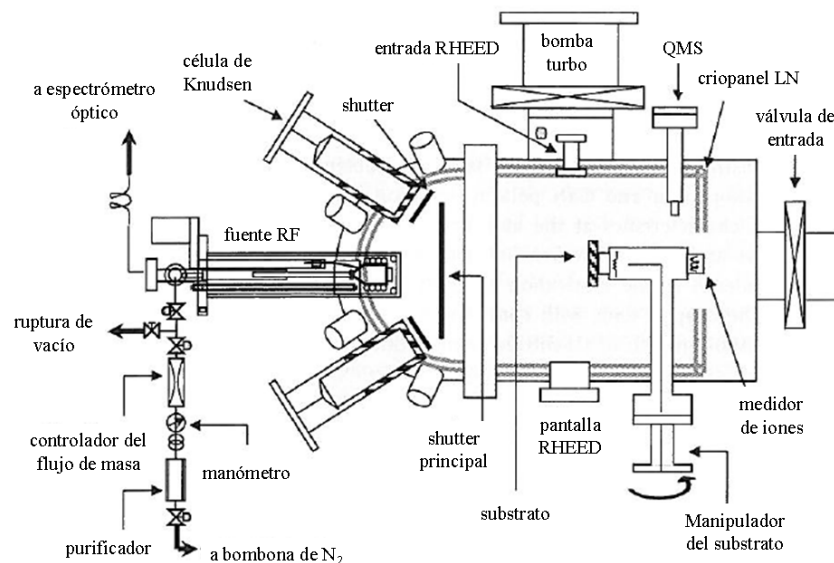


Figura 2. Esquema de un sistema típico de RF-PAMBE para el crecimiento de aleaciones III-N.

La fuente de radiofrecuencias opera a una frecuencia típica del orden de la decena de MHz con una potencia máxima, normalmente, de cientos de W. Para minimizar la contaminación, la descarga se produce sin electrodos, y el plasma producido por la aplicación de la RF en una bobina de cobre refrigerada con agua se acumula en un tubo de descarga de nitruro de boro pirolítico (*pyrolytic boron nitride*, PBN) cilíndrico y pequeño con una apertura. Se considera que los iones y electrones están confinados dentro de la zona de descarga del plasma, lo que permite que las especies neutras de baja energía ($<10\text{eV}$) escapen.

El equipo usado para el crecimiento de parte de las capas amortiguadoras de GaN y de las capas de AlN y de InAlN estudiadas en este trabajo es un equipo comercial VEECO GEN 20A equipado con una fuente de generación de plasma por RF. Por otro lado, las plantillas zafiro/GaN que se introducen más tarde en la cámara de PAMBE se obtendrán por la deposición previa de cerca de $1,7\text{ }\mu\text{m}$ de GaN sobre zafiro en un

equipo convencional de MOVPE, proceso que en el contexto de este trabajo no merece más detalle.

2.2.2. OTRAS TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE InAlN.

La técnica de mayor interés para el crecimiento epitaxial de nitruros del grupo III, después de la epitaxia de haces moleculares, es la epitaxia por compuestos organometálicos en fase vapor (MOVPE). Esta técnica a veces se considera una subtécnica de la deposición química por vapor (CVD), que no siempre implica crecimiento epitaxial. Hoy en día se considera la CVD como la técnica de deposición más versátil ya que permite crecer de forma muy rápida varios tipos de compuestos III-V y II-VI para la producción industrial y comercial. No obstante, para llegar a este control tan preciso del crecimiento de un material por CVD, antes se han tenido que emplear y optimizar otras técnicas de deposición más lentas pero también más precisas para el crecimiento de ese material (normalmente MBE). Estas técnicas menos empleadas a nivel industrial han aportado mucho del conocimiento necesario para su posterior crecimiento “más rápido” y por ello más factibles y rentables a escala industrial. Precisamente el InAlN se encuentra más en esta fase previa a la industrialización, por lo que es más común encontrarlo crecido por MBE que por MOVPE/MOCVD.

No obstante, se pueden encontrar en la literatura diversos intentos de fabricación de InAlN fuera del campo de la MBE, con más o menos éxito, nunca llegando a las calidades alcanzadas mediante MBE para que sean reseñables. En los casos de InAlN sintetizado por MOVPE el gas portador, generalmente H_2 , N_2 , He o Ar, que contiene las especies reactivas de organometálicos se hace circular sobre el sustrato, el cual se encuentra en la cámara de crecimiento en unas condiciones de temperatura y presión constantes. Bajo estas condiciones determinadas se produce la pirólisis de los compuestos organometálicos, dando lugar a una serie de procesos físicos y químicos sobre la superficie que provocan la deposición de una capa delgada o nanoestructura, en muchos casos dispuesta epitaxialmente sobre la superficie del sustrato.

También se han logrado crecer capas de InAlN sobre GaN por *sputtering* y por MOCVD. La técnica de *sputtering* consiste en el bombardeo, con un haz de iones de alta energía, de una superficie hasta conseguir la evaporación de los precursores. Los átomos del gas obtenido se depositan sobre un sustrato, formando la capa de interés. La MOCVD usa, la mayoría de las veces, reactores de pared horizontal (bien pared fría o

caliente, dependiendo de la temperatura relativa del sustrato) para obtener crecimientos más rápidos y económicos mediante reacciones químicas inducidas sobre un sustrato, como ocurre en el caso del MOVPE.

2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

2.3.1. Introducción.

Las técnicas de caracterización basadas en haces de electrones constituyen un conjunto de herramientas muy completo para el estudio de todo tipo de materiales desde la escala micrométrica hasta el nivel atómico. Una sección de microscopía electrónica constituye una parte muy importante y prácticamente independiente en unos laboratorios de caracterización de materiales, ya que un microscopio electrónico puede permitir realizar análisis estructurales y composicionales a distintos niveles de detalle y proporcionar información muy variada.

Para el estudio de una muestra de un material (sólido, biológico...) mediante microscopía, es fundamental conocer la física de la partícula empleada para explorar dicha muestra y cómo interacciona con ella. Todos los resultados que proporciona el microscopio se pueden comprender en base a las propiedades físicas de la partícula usada como sonda (ya sean intrínsecas a la misma o bien producidas por la configuración del microscopio) y en base a su interacción con la muestra que se estudia.

La resolución teórica del microscopio, por ejemplo, viene *a priori* determinada por la longitud de onda asociada a la partícula, de acuerdo al principio de dualidad onda-corpúsculo y la ley de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{ec. 12})$$

Donde h es la constante de Planck y p es el momento lineal de la partícula.

Así, las distancias más pequeñas distinguibles por el microscopio, idealmente, son aquellas mayores o iguales a la longitud de onda asociada a la partícula, emitida y detectada, que se usa como sonda, por ejemplo, para un microscopio óptico, que usa fotones de longitud de onda correspondiente al espectro visible, la resolución máxima es poco menos que 1 μm . En espectroscopía de rayos X se usa también radiación electromagnética, pero de mayor frecuencia, por lo que se puede resolver hasta las decenas de nanómetros. Sin embargo, al usar haces de electrones acelerados para que incidan en un material, se podrían llegar a tener, en principio, resoluciones del orden de hasta la milésima de nanómetro dependiendo del voltaje de aceleración. En la práctica,

el principal impedimento para llegar a estas resoluciones es la existencia de limitaciones técnicas en la óptica del microscopio que provocan errores (aberraciones). La mayor o menor corrección de dichas aberraciones es actualmente el factor de mayor peso en el coste económico de los equipos de microscopía electrónica, siendo la cantidad de microscopios electrónicos de barrido y transmisión de un país un indicativo de su riqueza económica o de la importancia que en este se le da a la investigación. Hoy en día no se entiende la investigación de materiales sin la microscopía electrónica, cuya importancia para una nación está a un nivel semejante a la dedicada a la investigación energética, con lo que esto puede suponer para la relevancia mundial de dicho país.

La propiedad física del electrón más relevante en microscopía electrónica tras la longitud de onda de su onda asociada es el hecho de tener una carga eléctrica no nula. Esto es lo que permite orientar y modificar su trayectoria mediante campos eléctricos y magnéticos (configurando la óptica del microscopio electrónico) y, lo que es tanto, si no más importante: modificar la velocidad (al variar los potenciales eléctricos) y, por tanto, la longitud de onda de la onda asociada al electrón, de modo que se puede variar en continuo el aumento con que se puede observar la muestra. En un mismo equipo TEM, gracias precisamente a la carga del electrón, se producen una serie de fenómenos físicos cuando dicha partícula incide en la muestra, obteniéndose una información muy valiosa acerca de la naturaleza de la misma a partir de cada uno de estos sucesos. En la Figura 3 se presenta un esquema de las distintas formas de interacción entre un haz de electrones acelerados y una muestra.

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos, dependiendo del modo en que trabajen. Si concentran el haz de electrones sobre una pequeña región de la muestra, de modo que esta sonda se va desplazando continuamente a lo largo de toda la superficie de la muestra y se recopilan las partículas emitidas por un volumen en que el electrón interactúa con la superficie, el microscopio se denomina microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) y las imágenes formadas dan información de la topografía y la composición de estas superficies con resoluciones que en el mejor de los casos llegan a decenas de nanómetros. Si el haz incide en la muestra de forma estática, formándose las imágenes o diagramas por los electrones que atraviesan la muestra (electrones transmitidos, que pueden ser dispersados o no, como se observa en la Figura 3. Hay que aclarar que, en el campo de la microscopía electrónica se suele hablar de haz transmitido para hacer referencia, únicamente, al haz central o al formado por aquellos electrones que no escapan de la red cristalina con una

dirección distinta a la de incidencia, mientras que se habla indistintamente de haz difractado o dispersado para referirse a cualquier haz que no sea el transmitido). El equipo se denomina microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM) y las resoluciones que se alcanzan son mucho mayores que en SEM debido a que los electrones se aceleran de una forma más pronunciada. Estos microscopios pueden tener detectores adicionales que recojan distintas señales producidas por la interacción electrón-muestra, proporcionando información complementaria. Existen microscopios TEM que tienen la posibilidad de concentrar el haz hasta formar sondas de tamaño nanométrico y además realizar barridos, por lo que se dice que se trabaja en modo de transmisión-barrido (*Scanning-Transmission Electron Microscopy*, STEM). En este trabajo en particular, se hace uso de las técnicas de TEM y STEM.

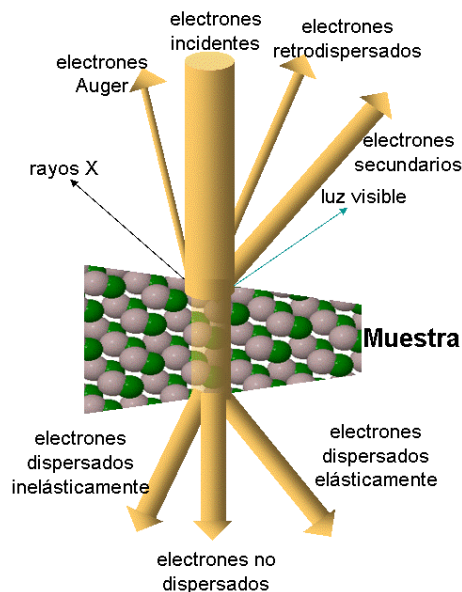


Figura 3. Señales resultantes de la interacción electrón-muestra.

2.3.2. Preparación de muestras electrón-transparentes.

Una parte inherente al estudio de una muestra sólida de un material mediante TEM es la preparación de la muestra para que los haces de electrones puedan transmitirse a través de ésta, lo que se conoce como electrón-transparencia. Esta situación se produce cuando el espesor de la muestra en la dirección de propagación del haz electrónico se hace comparable al recorrido libre medio de los electrones en el vacío para el potencial con que se aceleran dentro del microscopio. Esto ocurre para valores típicos de espesor por debajo de 1 μm . Existen muchas metodologías para lograr la electrón-transparencia, dependiendo de la naturaleza de las muestras a preparar.

En el caso del presente trabajo de investigación las muestras semiconductoras han sido preparadas en disposiciones tipo sección transversal (*Cross-Section*, XTEM) y visión planar (*Planar-View*, PVTEM) mediante un método tradicional de preparación de muestras sólidas optimizado al caso de muestras con sustrato de zafiro. El método es lo suficientemente general como para aplicarlo a otros sustratos de menor dureza, como Si, InP o GaAs, o de dureza similar, como SiC. Es de destacar que el proceso de preparación de muestras en el caso de tener un sustrato como el zafiro, debido a la alta dureza y fragilidad del mismo, puede triplicar el tiempo ya de por sí considerable de preparación de otros semiconductores, encareciendo considerablemente dicho proceso.

La preparación de muestras XTEM tiene como objeto poder observar la red cristalina de forma paralela al plano de crecimiento, lo que permite obtener los dos parámetros reticulares de la celda unidad, si esta fuese hexagonal y crecida en el plano (0001), así como la observación de los defectos extendidos, contenidos en un corte transversal de la(s) capa(s), además de la composición y su uniformidad a lo largo de una sección transversal del cristal. La preparación PVTEM, sin embargo, en el caso de muestras crecidas en la misma dirección del parámetro c , sólo permitiría medir la constante a , aunque es ideal para el estudio complementario de los mismos defectos estructurales y composicionales desde otra orientación y de sus cantidades presentes, es decir, densidades en el plano (cm^{-2}).

Básicamente, la preparación de muestras para estas dos disposiciones XTEM y PVTEM consiste en un proceso de desbaste mecánico (lijados y pulidos consecutivos) seguido por un adelgazamiento posterior mediante bombardeo de iones Ar^+ focalizados, hasta obtener un orificio en la muestra de modo que los bordes de este orificio (llamados *playa*) llegan a ser tan delgados que sean electrón-transparentes.

2.3.2.1. Preparación de las balsas.

En el caso de la disposición XTEM se requiere un paso previo de preparación: la preparación de trozos o laminas de material cortado que se conocen como “balsas” de material. El primer paso consiste en cortar dos fragmentos rectangulares de muestra (balsas), mediante el método de clivado mecánico. Adicionalmente, se cortará un número mayor de listones de tamaño similar, típicamente seis, de una oblea de silicio, que actuarán como soporte exterior y material de sacrificio en la fase de lijado. Las superficies de las caras activas de las balsas de la muestra se pegarán una contra la otra, con un pegamento específico; y a ambos lados se colocarán también pegadas las balsas de soporte de silicio (en otros casos, con muestras de menor dureza, se usa GaAs como

material de soporte), de tal forma que se obtiene una estructura multilaminada de tipo hojaldre. Esta estructura se coloca en una mordaza para conseguir un mayor empaquetamiento del bloque gracias a una presión uniaxial hecha desde los extremos hacia la zona central de forma perpendicular a las superficies que contienen las capas activas. Más tarde, el bloque se calienta para conseguir el curado del pegamento. En el caso de muestras con sustrato transparente a la luz (como el zafiro) es conveniente introducir entre las dos caras activas de muestra un listón adicional delgado (entre 100 y 200 μm) de silicio que facilitará algunos procesos posteriores.

2.3.2.2. Desbaste mecánico y corte ultrasónico.

Una vez compactada la estructura de listones apilados, el siguiente paso es el desbaste por lijado y pulido de ambas caras. Para lijar y pulir, las muestras se disponen en un utensilio especial (*Disc Grinder, GatanTM: modelo 623*). El lijado se lleva a cabo mediante lijas de partículas soportadas de SiC de tamaño variable, de mayor a menor tamaño de grano, hasta conseguir un espesor de la muestra de aproximadamente 500 μm . En ese momento se pule una de las caras hasta obtener una apariencia especular, y se corta una sección circular de la estructura de 3 mm de diámetro mediante una cortadora ultrasónica (*Ultrasonic Disc Cutter, GatanTM: modelo 601*). El motivo es que éste es el tamaño del pocillo del portamuestras TEM. La cara sin pulir del cilindro se continúa lijando hasta un espesor algo inferior a 100 μm . Finalmente, se realiza un adelgazamiento cóncavo a la superficie por una o las dos caras en un equipo de pulido por pequeñas muelas de disco (*Dimple Grinder, GatanTM: modelo 656*), hasta que en la zona central el espesor final sea no mayor de 15 μm . En el caso de hacer un solo valle en el cilindro, que fue el utilizado en las muestras sometidas al presente estudio, se realiza entonces el pulido de la cavidad formada en esta segunda cara y finalmente se coloca una rejilla (*grid*) de cobre o molibdeno del mismo diámetro en forma de anilla que deja descubierta la zona central de la muestra para darle soporte dotando al conjunto muestra-rejilla de mayor rigidez (a pesar de ser muestras autosoportadas).

2.3.2.3. Adelgazamiento iónico.

Como último paso, tras el adelgazamiento mecánico, la muestra con la rejilla se introduce en un adelgazador iónico, en el que se ataca la zona central más delgada del área cóncava de forma localizada con dos haces casi rasantes de iones de Ar^+ . Estos haces inciden de forma perpendicular a la línea que forman las dos caras activas enfrentadas de la estructura. Estos iones producen una erosión de la muestra hasta que finalmente se abre un orificio en la zona central. En los bordes o playas de este orificio,

como se ha comentado anteriormente, es donde se encuentran las zonas electrón-transparentes, que en el mejor de los casos tendrá un espesor menor de una decena de nanómetros.

Para el caso particular de las muestras de nitruros crecidas sobre sustratos de zafiro, y dado que el zafiro es transparente a la luz y supone prácticamente todo el volumen de las muestras ($\sim 500 \mu\text{m}$ de Al_2O_3 frente a $\sim 1 \mu\text{m}$ de III-V), la balsa delgada central de silicio será la que ayude a determinar más fácilmente el fin del proceso, ya que el color que presenta al paso de la luz transmitida varía a medida que disminuye su espesor e indica indirectamente el espesor de las capas activas en cada balsa. El voltaje empleado en el adelgazador iónico para estas muestras es de 4 kV hasta que se abre el orificio central, reduciéndose después a 3 kV durante cinco minutos y disminuyendo también el flujo de corriente iónica que incide sobre la muestra para eliminar la posible amorfización de la superficie cristalina y obtener mayor zona transparente al haz de electrones. Los ángulos de incidencia de los haces de iones utilizados son $4,5^\circ$ en la superficie con rejilla y $3,5^\circ$ en la superficie sin rejilla.

Brevemente, la preparación PVTEM consiste en desbastar una muestra por la cara no activa utilizando los tres últimos pasos, hasta provocar un orificio cuya playa incluirá el material de interés o capa activa electrón-transparente.

2.3.3. El microscopio TEM.

En un microscopio electrónico de transmisión, el haz de electrones se genera por un filamento bien por emisión termoiónica (el filamento generalmente es de wolframio, W, o hexaboruro de lantano, LaB_6) o bien por emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG). Dispuesto en la parte superior de una columna cilíndrica hueca donde se genera un ultra alto vacío (UHV) para que los electrones no sean absorbidos por el medio. La fuente FEG emite un haz de electrones mucho más brillante y coherente que la fuente termoiónica, y, por tanto, permite estudiar la muestra más ampliamente, aunque el coste económico es más elevado. Para lograr un haz controlable se aplica una pequeña diferencia de tensión al cilindro Wehnelt de la columna del microscopio, de tal forma que se logra que los electrones emitidos aproximen las direcciones de sus trayectorias. El voltaje aplicado al ánodo tras la fuente del haz electrónico (típicamente entre 80 y 200 kV) es el encargado de acelerar los electrones a través de la columna.

El haz generado pasa verticalmente entre un conjunto de lentes condensadoras (bobinas electromagnéticas), cuya función es reducir al máximo el tamaño de la sonda,

posteriormente incide sobre el plano de la muestra dispuesta sobre un nivel todavía más bajo. La zona electrón-transparente de la muestra preparada (playa) es atravesada por los electrones, y por debajo en altura una o varias lentes objetivo se encargan de ampliar la señal que se consigue de la interacción electrón-muestra transmitida en forma de diagrama de difracción de su estructura interna o una imagen proyectada asociada al contraste provocado por la interacción de uno o varios de los haces con la materia. Estos resultados se recogen finalmente en la zona inferior de la columna, ya sea en una pantalla fluorescente para la visualización directa o en una cámara CCD para conseguir un registro en formato electrónico o en placas fotográficas o electrónicas para su posterior revelado.

2.3.4. Equipamiento TEM usado.

El instrumental y maquinaria usado para la preparación y la caracterización TEM del material en el que se enfoca este trabajo ha sido facilitado por el grupo de investigación de excelencia de la Junta de Andalucía denominado “Ciencia e Ingeniería de Materiales” con referencia TEP 0120 y con sede en la Universidad de Cádiz y la División de Microscopía Electrónica (DME) de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la Universidad de Cádiz (UCA).

El instrumental más destacable usado, aparte del empleado para la preparación de muestras semiconductoras electrón-transparentes, son tres microscopios electrónicos de transmisión, localizados en las dependencias de los SCCYT:

- **JEOL 1200-EX:** Genera electrones por efecto termoiónico a partir de un filamento de W. Opera a 120 kV y se dedica al contraste de difracción y a la difracción de electrones. Cuenta con un goniómetro de doble inclinación con rango de giro de $\pm 60^\circ$ para entrada lateral.
- **JEOL JEM 2011:** Al igual que el anterior, produce el haz de electrones por efecto termoiónico, pero usando un filamento de LaB₆. Trabaja a 200 kV. Se ha usado para contraste de difracción, HRTEM y análisis composicional, estando su resolución máxima en 2,3 Å. El rango de giro del goniómetro de doble inclinación es $\pm 45^\circ$.
- **JEOL JEM 2010-FEG:** Este microscopio usa una fuente de electrones de efecto campo proveniente de un filamento de LaB₆. Trabaja a 200 kV. Se ha usado para contraste de difracción, HRTEM y análisis composicional. Su

resolución máxima es 1,9 Å. El rango de giro de su goniómetro de entrada lateral y de doble inclinación es $\pm 24^\circ$.

Los tres microscopios tienen módulos EDX, siendo el correspondiente al JEOL 2010-FEG (INCAPentaFET-x3) el usado para obtener los espectros EDX en el presente trabajo de investigación. Además, el microscopio JEOL 2010-FEG dispone de una unidad STEM, así como detectores HAADF e EELS.

De forma complementaria a este instrumental, se han usado programas informáticos de tratamiento de imagen, principalmente GATAN-Digital Micrograph (que también se usa como controlador de los microscopios JEOL 2011 y JEOL 2010-FEG).

Para el tratamiento de datos y cálculos matemáticos que completan el estudio TEM, se han usado MSOffice-Excel, Matlab y Mathematica.

2.3.5. Técnicas derivadas del TEM para diversos análisis.

2.3.5.1. Análisis estructural mediante TEM.

En un microscopio TEM, cuando se analizan los electrones dispersados elásticamente (ver Figura 3), Es posible realizar una caracterización estructural completa de la muestra. Por “estructural” se entiende al conjunto de información relacionada con la microestructura de las capas, sus intercaras, sus imperfecciones o defectos, su cristalinidad y cristalografía, y sus tamaños.

2.3.5.1.a. TEM convencional (CTEM); contraste de difracción (DC); modo de 2 haces (2B); campo brillante (BF), campo oscuro (DF), y haces débiles (WB).

Mediante el uso de las aperturas de objetivo (diafragmas colocados tras la lente objetivo) se pueden seleccionar uno o varios haces de interés, el transmitido o uno de los difractados, dando lugar a diferentes modos de formación de imágenes. La microscopía TEM convencional (*Conventional TEM*, CTEM) hace referencia a la microscopía TEM realizada (i) cuando sólo se selecciona, con la apertura de objetivo, el haz directamente transmitido, o central, esto es, el formado por los electrones que no han sido dispersados por la muestra, lo que permite un mayor contraste de los detalles estructurales; y (ii) cuando se trabaja en modos simples de contraste de difracción (*Diffraction Contrast*, DC), en los que una vez obtenido el diagrama de difracción en la

pantalla, se selecciona únicamente uno o varios de los haces difractados asociados a las mismas familias de planos, para formar la imagen.

Cuando se trabaja seleccionando solamente el haz transmitido, se habla de trabajo en condición de campo brillante (*Bright Field*, BF), donde se formarán imágenes con fondos claros y otros matices oscuros correspondientes a detalles de la estructura no ordenada. Si se evita el haz transmitido y se selecciona uno de los difractados, se habla de condición de campo oscuro (*Dark Field*, DF), que ofrecen contrastes invertidos aunque en muchas ocasiones discrimina mejor las imperfecciones que aparecen claras respecto a un fondo oscuro. Una subtécnica del modo DF es la condición de haces débiles (*Weak Beam*, WB), que consiste en formar la imagen a partir de la reflexión simétrica a aquella correspondiente a los planos que se quieren observar. La WB es una herramienta muy útil para la observación de defectos en el cristal con mayor sensibilidad, ya que las imágenes DF obtenidas de este están asociadas a reflexiones más lejanas que permiten precisar la textura de los contrastes.

Para obtener un contraste nítido en imágenes DF y BF, en muchas ocasiones es necesario girar la muestra hasta obtener la “condición de dos haces” (*2-Beams*, 2B), en la que sólo uno de los haces difractados, correspondiente a una familia de planos concreta del cristal que se quiere observar, es intenso (el otro haz intenso es el transmitido). A esta disposición de haces dispersados se llama “de fila sistemática”, y las imágenes formadas se denominan micrografías DC-2B-TEM. Esta técnica ha sido ampliamente empleada en el contexto del presente trabajo para visualizar e identificar varios tipos de defectos cristalinos, y fundamentalmente dislocaciones de propagación, muy habituales en aleaciones III-N.

2.3.5.1.b. Difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

La configuración resultante de ajustar el sistema de lentes de tal forma que el plano focal anterior de la lente objetivo sirva de objeto para las lentes intermedias hace que en la pantalla se proyecte la difracción correspondiente a la estructura cristalina de la muestra, que no es otra cosa que la transformada de Fourier, en el espacio de las fases o vectores de onda, de la red de la imagen correspondiente. En un plano bidimensional, aquello que se obtendrá en la pantalla será un diagrama de difracción. Estos diagramas consisten en la proyección de una serie de haces difractados (que, por tradición, se denominan “reflexiones”) emergentes del cristal de acuerdo a la ley de Bragg, con una distribución y distancias al haz transmitido central característicos de la estructura cristalina del material estudiado y la orientación empleada. Además, se selecciona una

región específica de la muestra a estudio con una apertura circular de selección de área en el plano imagen de la lente objetivo, se obtendrá un diagrama de difracción de área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED), el cual proporciona información sobre esa determinada porción de la muestra.

La difracción de electrones (ED) en el TEM es una técnica muy versátil, ya que el análisis e interpretación de los diagramas permite obtener gran cantidad de información sobre el cristal estudiado, entre otras el cálculo casi directo de parámetros reticulares, la identificación de fases y estructuras cristalinas, la determinación de la simetría cristalina. También, las relaciones de orientación entre distintas capas y fases (direcciones de crecimiento o coherencia de intercaras), o la identificación de determinados tipo de defectos estructurales que provocan la aparición de puntos adicionales a los esperados en el diagrama.

2.5.3.1.c. Contraste de fase: TEM de alta resolución (HRTEM).

Se habla de microscopía TEM de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) cuando se trabaja en el modo denominado contraste de fase (*Phase Contrast*, PC), que consiste en seleccionar con la apertura de objetivo varios haces, de tal forma que la interferencia de sus fases se traducen en contrastes con variaciones de intensidad en la imagen formada. Es una herramienta muy potente, ya que permite visualizar los potenciales proyectados asociados a columnas atómicas individuales de cada monocristal orientado en eje de zona, es decir, con sus planos de mayor densidad atómica perpendicular al haz electrónico incidente, obteniéndose así información estructural a nivel atómico. Sin embargo, es una técnica muy sensible a multitud de parámetros: la imagen puede variar con pequeños cambios de espesor, orientación, foco o como consecuencia de distintos tipos de astigmatismo introducidos por las lentes electromagnéticas. Por ello, la interpretación de las imágenes HRTEM pocas veces es directa y se debe ser cuidadoso en este aspecto.

2.3.5.2. Análisis composicional mediante TEM.

Algunas señales resultantes de la interacción electrón-muestra contienen también información acerca de la naturaleza química del material que se está estudiando y de la homogeneidad de las composiciones de sus fases a distintas escalas. Cuando se recogen y analizan estas señales ya sean transmitidas o retrodispersadas, se pueden obtener datos muy valiosos sobre la composición de la muestra.

2.3.5.2.a. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

La interacción inelástica de un electrón del haz incidente en la muestra con un átomo de la misma puede ser tal que produzca la promoción a la banda de conducción de un electrón que ocupe un nivel relativamente cercano al fundamental, de modo que otro electrón atómico de mayor energía ocupará el estado libre, emitiendo un cuanto de energía electromagnética de frecuencia dentro del rango de los rayos X y cuya energía es característica del átomo al que pertenece [51,52]. Estos fotones pueden ser recogidos por un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX, también conocida como EDS o EDXS, ya que no existe un acuerdo acerca del acrónimo de esta técnica), que generalmente consisten en una unión p-i-n de Si dopado con Li o Ge y están enfriados con N₂ líquido para evitar señales asociadas a ruido térmico. Cuando un fotón incide en la parte activa del detector genera un número de pares electrón-hueco, que forman la pseudopartícula conocida como excitón (*excitons*), dependiendo de la energía del fotón incidente. Este pulso, según su valor de carga eléctrica, será acumulado por un analizador multicanal en un determinado canal, que se corresponde con una energía del fotón incidente dada, produciéndose así el espectro de EDX. El proceso de medida de estos fotones es muy rápido (en torno a 10000 cuentas por segundo), por lo que pueden llegar a identificarse aisladamente las señales de forma continua.

El detector EDX se encuentra a mayor altura que la muestra, con lo que la señal se forma con los fotones de rayos X que salen de la muestra en el sentido contrario a aquel en el que se propaga el haz de electrones incidentes (como se ve en la Figura 3).

A partir de estos espectros es posible hacer medidas cuantitativas de composición en las muestras estudiadas mediante la técnica de Cliff-Lorimer. En ella, para un compuesto tipo A_xB_y, se compara la intensidad integrada de dos picos (I_A e I_B) y se relaciona con el cociente de concentraciones (C_A y C_B) mediante la expresión [53]:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (\text{ec. 13})$$

donde k_{AB} es una constante que tiene en cuenta los llamados factores de corrección ZAP: número atómico del elemento (Z), coeficiente de absorción (A) y fluorescencia (P). Es una técnica relativamente sencilla, rápida, directa y de fácil interpretación, pero por el contrario su resolución espacial es más limitada y no es efectiva para detectar elementos de bajo número atómico. Los espectros EDX de este trabajo han sido recogidos en combinación con el modo STEM, lo que da una gran ventaja de resolución espacial,

pudiéndose extraer señales provocadas por sondas que nominalmente son del tamaño de unidades de unos pocos nanómetros. Para la obtención y tratamiento de los espectros de EDX, se han usado los programas Oxford-INCAEnergy y Origin-Pro.

2.3.5.2.b. Detección Anular de Electrones de Alto Ángulo en modo de Campo Oscuro (HAADF).

La microscopía STEM, al igual que la TEM, se basa en la dispersión elástica de los electrones transmitidos tras interaccionar con la muestra. Sin embargo, el mecanismo de formación de imágenes es muy distinto. Ahora, sobre la muestra no incide un frente de ondas plano, sino convergente; y la imagen se forma punto a punto a medida que la sonda electrónica barre la superficie de la muestra. La señal que se genera a la salida de la muestra se puede recoger en una serie de detectores colocados en la parte inferior de la columna del microscopio. Uno de los detectores más característicos consiste en una geometría anular que recoge los electrones dispersados a alto ángulo (entre 50 y 200 mrad). Este detector es la base de la técnica denominada “detección anular de electrones de alto ángulo en modo de campo oscuro” (*High Angle Annular Dark Field*, HAADF). Mientras que la formación de imágenes en CTEM se basa en su mayor parte en procesos de dispersión elástica de Bragg, de lo que se obtiene una distribución de intensidades coherente y por tanto fuertemente dependiente de diversos parámetros como el espesor de la muestra, o el desenfoque o aberración de las lentes del microscopio [54].

En STEM es posible obtener diferentes tipos de formación de imágenes dependiendo de la geometría del detector empleado. A medida que aumenta el diámetro interno del detector anular se elimina la mayor parte de la difracción coherente y, además, bajo esas condiciones, se demuestra que el contraste en la imagen formada tiene una dependencia aproximadamente de tipo cuadrático con el número atómico ($\sim Z^2$) [55,56]. Así, gracias a las imágenes HAADF es posible obtener información estructural directa de los materiales investigados [57,58] y además una información cualitativa de la distribución de la composición en la muestra. No obstante, hay que ser precavido a la hora de sacar conclusiones acerca de la composición a partir de este tipo de imágenes, ya que el contraste no aumenta sólo debido a la diferencia de peso atómico, sino también debido a cambios de espesor y de tensiones.

2.3.5.2.c. Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS).

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS), es una potente técnica inicialmente desarrollada por Hilier y

Baker [59]. Se basa en estudiar la pérdida de energética de los electrones dispersados inelásticamente tras su interacción con la muestra mediante un espectrómetro EELS [60]. Los electrones que atraviesan la muestra son recogidos por el espectrómetro a través de una apertura que limita su número, y son deflectados por un prisma magnético a mayor o menor ángulo según su energía cinética. Los haces dispersados son focalizados mediante una serie de dipolos y cuadrupolos, y finalmente recogidos por una cámara CCD. Lo que se obtiene en pantalla es un espectro de pérdida de energía, donde se relaciona la intensidad de los distintos picos con la variación de energía respecto a una de referencia. En la Figura 4 mostramos el esquema general de este tipo de espectros, indicando las regiones del mismo.

En un espectro típico EELS se distinguen tres zonas características:

(i) Un pico de pérdida nula de energía (*Zero Loss Peak*, ZLP) correspondiente a los electrones dispersados elásticamente. Se puede utilizar para obtener información acerca del espesor de la muestra. Nótese que la detección de este pico indica que esta técnica no se puede aplicar al mismo tiempo que se realiza la caracterización estructural de la muestra.

(ii) Una zona de pérdidas bajas de energía (5-100 eV). Destaca el pico de plasmón, consecuencia de la oscilación colectiva de los electrones de la banda de valencia al paso de los electrones del haz; y las pérdidas ocasionadas por transiciones individuales entre estados ocupados de la banda de valencia y desocupados de la banda de conducción. Esta zona del espectro proporciona información principalmente asociada a las propiedades ópticas (valor de energía del *bandgap*), función dieléctrica o densidad conjunta de estados del material.

(iii) Una zona de altas pérdidas de energía (>100 eV), consecuencia de transiciones electrónicas internas dentro del material. Proporciona información de la estructura electrónica, el tipo de enlace químico, el estado de oxidación y principalmente, para identificar y cuantificar elementos químicos en las estructuras estudiadas. Aunque la lectura no es directa y requiere de un posterior procesamiento de los espectros, presenta una mayor resolución espacial y la capacidad de detectar elementos de más bajo número atómico que los discernibles por la espectroscopía EDX.

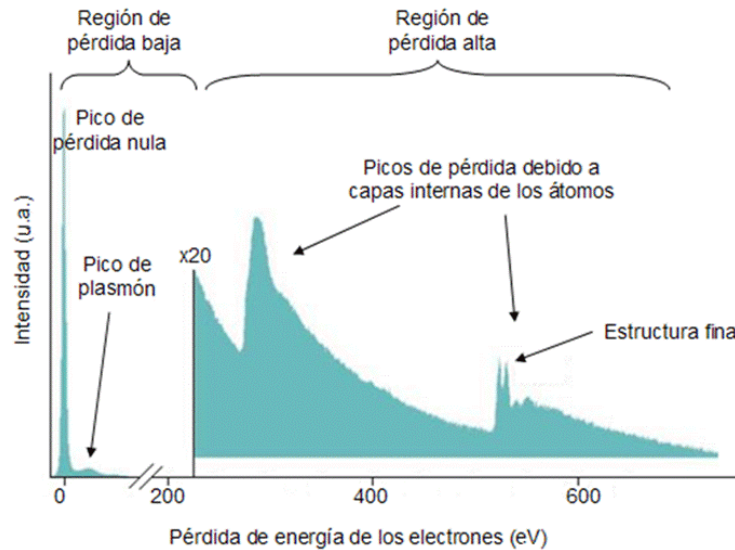


Figura 4. Apariencia típica de un espectro EELS, donde se distinguen las 3 zonas habituales.

2.4. Otras técnicas de caracterización usadas.

Además de las técnicas de TEM, para caracterizar las capas de GaN, AlN e InAlN estudiadas en el presente trabajo, se han utilizado otras metodologías complementarias, que se explican a continuación. La aplicación de estas técnicas, lo mismo que los crecimientos de los cristales, se han llevado a cabo en el centro alemán *Fraunhofer Institute for Applied Solid State Physics* (IAF), y los datos que se extraen de estas tienen un impacto tanto en los resultados finales como en las conclusiones de este trabajo de investigación.

2.4.1. Basadas en rayos X: Difracción de rayos X (XRD); XRD de alta resolución (HR-XRD) y mapas de espacio recíproco (RSM).

Las difracciones de rayos X común (*X-Ray Diffraction*, XRD) y de alta resolución (*High-Resolution XRD*, HR-XRD) han permitido la determinación, en este trabajo, con gran precisión y de forma directa de los parámetros reticulares (a y c , caso de estructura hexagonal); y la estimación de forma indirecta del espesor y la composición, de muchas de las las capas de III-N implicadas en las muestras bajo estudio.

Los nitruros del grupo III representan desafíos únicos para la caracterización por XRD. Debido a que el crecimiento heteroepitaxial normalmente produce un alto grado de deformación en la capa crecida, así como la incorporación no deseada de impurezas y defectos puntuales y la generación de defectos extendidos tales como dislocaciones o fallos de apilamiento, es destacable el que el análisis por difracción de rayos X sea tan

efectivo, a pesar de la presencia en los espectros de picos de difracción relativamente bajos y anchos debido a todos estos problemas asociados al crecimiento heteroepitaxial. Además, la técnica de XRD aplicada a materiales III-N no es destructiva, tiene una gran sensibilidad a las deformaciones de sus constantes reticulares (a_0 y c_0), es rápida y proporciona resultados representativos [61].

La difracción de rayos X es análoga a la difracción de electrones, salvo por el hecho de que, mientras los electrones son sensibles al campo eléctrico de todo el átomo, los rayos X sólo se ven afectados por el campo eléctrico de los electrones en el cristal. Una fuente de emisión sondea el cristal haciendo incidir rayos X sobre él, de modo que la red cristalina dispersa la radiación, que en un espectro simple de XRD (para una dirección cristalina concreta) se registra en forma de picos asociados a unas familias de planos para las que se cumplen la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{ec. 14})$$

Experimentalmente, en cada espectro o difractograma de XRD se mide el ángulo 2θ y al igual que en un diagrama de difracción de electrones, aunque en una dimensión, una vez conocidos el ángulo de dispersión, θ , y la longitud de onda, λ , siendo n un número entero, se calculan las distancias interplanares d , y, por tanto, los parámetros reticulares a y c .

En la Figura 5 se muestra el esquema de dos difractómetros de rayos X, uno simple (a) y otro de alta resolución (b). El uso de haces altamente monocromáticos y de sistemas con mejores prestaciones provee a las técnica de HR-XRD de la capacidad de detectar reflexiones más lejanas que en XRD convencional, lo que le dota de una mayor precisión de medida. En el caso del esquema de HR-XRD que se presenta, se trata de un sistema singular en el que, mediante un sistema de detectores de doble círculo con motores independientes (doble pivote), se consigue hacer medidas en dos dimensiones, pudiendo obtenerse espectros de rayos X para la muestra a lo largo de dos direcciones perpendiculares.

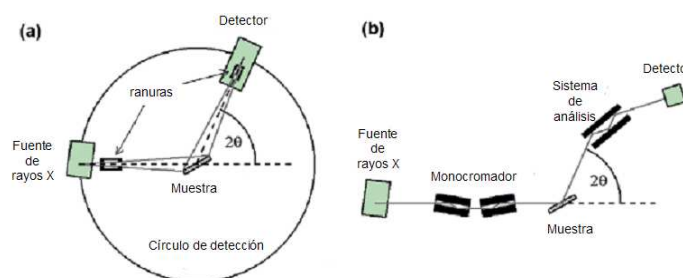


Figura 5. (a) Difractómetro de rayos X usado normalmente para muestras policristalinas y (b) difractómetro de rayos X de alta resolución (con monocromador del haz incidente, goniómetro de precisión y cristal analizador) que permite un estudio más fino de monocristales.

En el contexto de este trabajo, se han efectuado experimentos de HR-XRD en un sistema comercial formado por un monocromador Ge 220 de “doble eje” y un analizador Ge 220 de triple eje. Este equipo, programado de forma adecuada, permite la medida simultánea de dos parámetros reticulares perpendiculares entre sí, (normalmente se consideran las distancias de red paralela y perpendicular al plano en el que se crece, en el caso de los nitruros III-N en planos (0001) se trata de los parámetros a y c) gracias a su sistema de doble pivote; cualidad que lo diferencia de la mayoría de los difractómetros de XRD y HR-XRD más comunes en los que sólo se puede medir uno de los parámetros reticulares (debido a sus configuraciones, generalmente el parámetro perpendicular al plano de crecimiento, c en materiales hexagonales crecidos en el plano basal).

La técnica de generación o construcción de mapas del espacio recíproco (*Reciprocal Space Mapping*, RMS) de materiales sólidos monocristalinos es una subtécnica de la HR-XRD alternativa a la generación de roquigramas en una dimensión en las que se registran picos para las distintas reflexiones. Básicamente, el resultado es un mapa del espacio recíproco de la estructura cristalina estudiada en dos dimensiones y con gran resolución, algo que tiene una correspondencia casi total al aspecto e información contenida en los diagramas de SAED. El análisis de los RSMs permite, por ejemplo, (i) distinguir defectos estructurales generados por la formación de estructuras de tipo mosaico (que producen dispersión difusa a lo largo del eje de detección de los rayos X) y (ii) observar las variaciones en los parámetros reticulares producidas por efectos relacionados con la aleación entre átomos individuales de compuestos sólidos (que producen dispersión difusa a lo largo del eje de incidencia de los rayos X) [62].

Un dato relevante para este trabajo acerca de la técnica RSM es que el estudio de las reflexiones asimétricas de estos mapas da información directa de los parámetros a y c de las capas III-N crecidas lo que revela rápidamente si la capa superior de una heteroestructura está total o parcialmente relajada o si es pseudomórfica a la capa inferior. Por tanto, esta técnica constituye una herramienta muy potente para tener una prueba concluyente acerca de las constantes de red y de la mayor o menor calidad cristalina de las heteroestructuras estudiadas.

2.4.2. Basadas en iones: Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).

La técnica de espectroscopía de masas de iones secundarios (*Secondary Ion-Mass Spectroscopy*, SIMS) se usa ampliamente para el análisis elemental en materiales, especialmente en depósitos de semiconductores y capas finas de otros tipos de sólidos. Esta técnica es una de las pocas en las que se llegan a extraer iones de muestras sólidas sin que ocurra una evaporación previa y total del sólido, por lo que se considera una técnica de tipo no destructivos, al igual que ocurre en XRD, pero que no es extensible a los estudios mediante TEM de carácter estructural. La sonda usada en esta técnica es un haz de iones primarios que puede enfocarse en una región menor de 1 μm de diámetro, lo que confiere un muy alto control de la zona de estudio, por lo que se puede decir que es una técnica de microanálisis, que permite medir la distribución lateral (en profundidad) de los elementos que contiene un material a escala microscópica.

El haz de iones primarios golpea la superficie de la muestra, arrancando distintas partículas, mientras que, a partir de análisis continuos, se obtiene información en profundidad, elaborando el llamado perfil de profundidad (*depth profile*). Si el material es resistente, y dependiendo de la modalidad de SIMS que se use, se puede realizar todo el perfil sin destruir más que una décima de monocapa (ML) atómica.

El bombardeo de la superficie produce iones secundarios con una cierta energía cinética. El recuento de la tasa de iones secundarios (de determinados elementos) arrancados del material como función del tiempo constituye el perfil de profundidad de dichos elementos. Esta técnica tiene una sensibilidad tal que permite detectar entre 10^{12} y 10^{16} átomos por centímetro cúbico. La mayor limitación en la sensibilidad atómica de esta técnica se debe a los sistemas de detección que se tienen que usar y, sobre todo, a la calidad del alto vacío que se obtenga. Por ejemplo, si en la cámara de vacío existe una pequeña cantidad de oxígeno remanente/residual, el ruido del espectro para este elemento enmascarará la señal. Por varios factores, la espectroscopía SIMS es técnica idónea para detectar la presencia de especies atómicas, pero se complica si lo que se quiere es cuantificar ya que se necesita comparar con patrones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Comportamiento elástico de capas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

3.1.1. Constantes reticulares y elásticas de AlN, InN y GaN

Para definir el comportamiento elástico de capas estequiométricas de un material III-N ternario es necesario establecer los valores de las constantes reticulares (parámetros relajados) y las constantes elásticas para los componentes binarios constituyentes de las capas que forman el material que se estudia, esto es del InN, el AlN y el GaN. Por tanto, en este trabajo, la validez de los resultados derivados de suponer un determinado comportamiento elástico de las capas de GaN, AlN o InAlN que se estudian dependerá de lo acertado de la selección de estas constantes, por lo que es muy necesario que dicha selección sea lo más rigurosa posible.

Con objeto de establecer unos parámetros reticulares relajados de referencia, se han usado los valores más fiables que para estos compuestos binarios se han encontrado en una extensa revisión bibliográfica, desde el punto de vista de la calidad de los materiales estudiados y la fiabilidad de las técnicas utilizadas para su estudio. Así, la Tabla 3 recoge los valores seleccionados.

Tabla 3.
Valores de las constantes de red consideradas en este trabajo para el InN, el AlN y el GaN.

material	a_0 (Å)	c_0 (Å)	referencia
AlN	3,11197	4,98089	[63]
GaN	3,1884	5,1850	[64]
InN	3,53774	5,70374	[65]

Por otro lado, la determinación de las constantes elásticas de estos materiales ternarios no es tan simple, debido a que no hay valores universales (aceptados ampliamente) de estas constantes para el InAlN, dado que incluso no se ha alcanzado un consenso hasta la fecha para los valores de C_{ij} de los materiales III-N binarios, y por tanto sería arriesgado considerar únicamente uno de los conjuntos de valores publicados para cualquiera de estos materiales. Recientemente el grupo de investigadores en el que se integra el autor de esta memoria ha establecido que se pueden determinar con fiabilidad los valores de C_{ij} de GaN e InN mediante un proceso estadístico aplicado a los datos disponibles en las referencias bibliográficas para dichos compuestos binarios [66] (ver Tabla 4). En este caso, según se pudo comprobar, el uso de la estadística para

analizar valores tan dispersos de C_{ij} permitió una buena aproximación a los valores reales (todavía incógnitas) con un bajo grado de incertidumbre.

Tabla 4.
Constantes elásticas para el GaN y el InN.

C_{ij}	C_{ij}^{GaN} (GPa)	C_{ij}^{InN} (GPa)
C_{11}	374 ± 4	237 ± 7
C_{12}	138 ± 4	106 ± 4
C_{13}	101 ± 4	85 ± 3
C_{33}	395 ± 5	236 ± 6
C_{44}	98 ± 3	53 ± 3

El presente trabajo hace una aportación propia en este sentido, y presenta por primera vez la determinación estadística de las constantes elásticas del compuesto binario AlN basada en el mismo tipo de selección estadística. Para la correcta determinación de estas constantes se ha hecho por tanto una exhaustiva revisión bibliográfica y se han analizado los distintos valores encontrados, tanto experimentales como teóricos, de grupos de C_{ij} (con $ij = 11, 12, 13, 33, 44$). Nótese que algunos conjuntos de valores son incompletos ya que el trabajo origen de esos valores sólo se dedicó a estimar valores de C_{ij} específicos, que por ello no deben ser despreciados. A continuación se presentan los 45 conjuntos de C_{ij} considerados, 10 experimentales y 34 teóricos, de distintas referencias, que se recogen en la Tabla 5.

Para comprobar la normalidad de los distintos valores de grupos independientes de ij de las C_{ij} seleccionadas se les aplicó a cada uno de ellos el test de normalidad de Shapiro-Wilk [67]. Este test es un análisis semiparamétrico de la varianza que detecta un amplio rango de tipos de desviación de la normalidad para un conjunto de datos. Se le considera el test de normalidad más fiable para tamaños de población pequeños o medianos, y el más preciso para poblaciones $n < 50$ [68,69], como es el presente caso. El parámetro estadístico de Shapiro-Wilk, W , se define como:

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^n a_i e_i \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(e_i - \bar{e} \right)^2} \quad (\text{ec. 15})$$

donde e_i son, en este caso, los correspondientes valores de cada C_{ij} , \bar{e} es la media de cada conjunto de C_{ij} , y a_i un conjunto de pesos matemáticos cuyos valores dependen únicamente del tamaño de la muestra, n . Una distribución se considera más normal a medida que el estadístico W se aproxima a la unidad. La hipótesis nula de este test es

que si $W < W_{n,\alpha}$, el conjunto de valores no se ajusta a una distribución de tipo normal, siendo $W_{n,\alpha}$ un valor tabulado correspondiente a un tamaño de muestra n y a un nivel de significación α .

Tabla 5.
Constantes elásticas para el AlN consideradas en el tratamiento estadístico.

referencia	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	referencia	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
[70]	345	125	120	395	118	[71]	-	-	94	377	-
[72]	411	149	99	389	125	[73]	417,4	178,1	152	432	124,6
[74]	464	149	116	409	128	[75]	410	125	79	457	104
[76]	398	140	127	382	96	[77]	376	130	122	411	122
[78]	425	120	79	465	112	[77]	358	121	126	391	120
[79]	396	137	108	373	116	[80]	405	132	101	435	115
[81]	-	-	113	370	-	[82]	397	143	112	372	116
[83]	398	142	112	383	127	[82]	356	118	97	337	106
[83]	474	106	68	478	147	[84]	397	143	112	371	115
[85]	380	114	127	382	109	[86]	408,03	100,18	83,4	384,3	100,1
[87]	410	140	100	390	120	[88]	353	166	122	424	-
[78]	325	143	120	395	147	[89]	394,3	146,5	69,6	470,4	89,2
[90]	419	177	140	392	110	[91]	362	152	134	318	109
[92]	369	145	120	395	96	[93]	424	103	71,3	455	138
[94]	388	154	84	458	85	[95]	440,6	151,6	149	393,5	138,6
[96]	360	-	123	410	116	[97]	394	134	95	402	121
[96]	349	-	123	407	107	[98]	401,2	135	96,3	368,2	122,6
[96]	326	-	122	401	103	[99]	395	140	115	385	120
[100]	427	111	70	468	117	[101]	-	-	-	-	121
[100]	423	115	70	468	114	[102]	-	-	-	-	122
[103]	410,5	148,4	98,9	384,3	124	[104]	405	138	106	382	122
[105]	410	148,5	98,9	388,5	124,6	[106]	390	133	103	375	127
[71]	-	-	111	384	-						

Los datos también se han sometido al test de normalidad estándar de Kolmogórov-Smirnov (K-S), que es una prueba no paramétrica que también se utiliza para determinar la bondad de ajuste de dos distribuciones de probabilidad entre sí. Este test no es tan potente como el de Shapiro-Wilk, aunque es más sensible a los valores cercanos a la mediana que a los extremos de la distribución. La condición de normalidad de este test es análoga a la del test de Shapiro-Wilk: la función de distribución empírica $S_n(x)$ no debe alejarse excesivamente de la función de distribución normal $F_n(x)$, de modo que la máxima desviación está dada por:

$$D(x) = \text{Max} |F_x(x) - S_n(x)| \quad (\text{ec. 16})$$

Esta distribución depende del tamaño de la muestra, n . Dependiendo del error relativo aceptable, existe un valor crítico tabulado que el estadístico D [107] no debe superar para aceptar que los valores se ajustan bien a una distribución dada, en concreto a una distribución normal en el caso de este trabajo.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la aplicación de los tests de normalidad de Shapiro-Wilk y de Kolmogórov-Smirnov para cada conjunto de C_{ij} del AIN, para el nivel de significación más común de $\alpha=0,05$. De los datos expuestos en la Tabla 6, sólo dos pares de valores C_{13} y C_{33} provenientes de la misma referencia [71] no fueron considerados ya que al tenerlos en cuenta las poblaciones de datos se desviarían sensiblemente del comportamiento normal, y por tanto, se han establecido como no fiables en el estudio estadístico.

Como se puede comprobar, todos los parámetros estadísticos de Shapiro-Wilk calculados cumplen la condición $W > W_{n,0,05}$, salvo el caso de los valores C_{33} , que para $\alpha=0,01$ que es un nivel también aceptable, aunque no tan restrictivo, cumple la condición de normalidad del test $W > W_{n,0,01}$, y por tanto se puede concluir que todos los C_{ij} considerados se ajustan a una distribución normal de población. Además, se muestra en la tabla que en el test K-S al cumplirse que $D < D_{n,0,05}$ los datos son significativos a ese nivel de significancia y por tanto deben ser aceptados como distribuidos normalmente.

Igualmente, es conocido que para un conjunto de n medidas independientes (aplicable a n conjuntos independientes de C_{ij} provenientes de diferentes fuentes bibliográficas), con la misma desviación estándar, σ , el error asociado a la media, σ_e , corresponde a la expresión [108,109]:

$$\sigma_e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{ec. 17})$$

Los valores de la media así calculados, mostrando el número apropiado de cifras significativas para los distintos conjuntos de C_{ij} del AIN, se listan también en la Tabla 6.

Tabla 6.
Valores promedio de poblaciones de constantes elásticas C_{ij} del AIN y confirmación de la viabilidad de estos valores por medio de los test de normalidad Shapiro-Wilk y Kolmogórov-Smirnov.

C_{ij}	n	W	$W_{n,0,05}$	$W_{n,0,01}$	D	$D_{n,0,05}$	Media
C_{11}	39	0,96665	0,939	0,917	0,15587	0,213	395 ± 5
C_{12}	36	0,96930	0,934	0,912	0,09857	0,221	137 ± 3
C_{13}	40	0,95916	0,940	0,919	0,11412	0,189	107 ± 3
C_{33}	40	0,92340	0,940	0,919	0,17334	0,189	404 ± 6
C_{44}	40	0,96754	0,940	0,919	0,11893	0,189	117 ± 2

Por último, en la Figura 6 se muestran los histogramas correspondientes a los distintos C_{ij} , donde el comportamiento normal de las poblaciones es claramente visible.

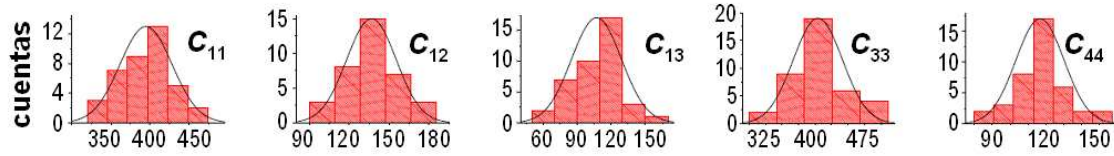


Figura 6. Histogramas de los valores de C_{ij} de AlN seleccionadas para la estadística.

3.1.2. Constantes elásticas y coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tipo wurtzita.

Aplicando los antecedentes expuestos en el apartado 1.3 de introducción a este trabajo de investigación, concretamente la discusión acerca de la teoría elástica anisótropa aplicada a compuestos III-N con estructura wurtzita (ecs. 3 a 6), así como lo comentado acerca de la aplicación de la ley de Vegard a las constantes elásticas (ec. 11), sería posible calcular los distintos parámetros, módulos y coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en función de sus distintas composiciones (x) usando los valores de las constantes elásticas individuales del InN y el AlN que han sido determinados estadísticamente en el anterior apartado. De esta forma, y estando en consonancia con las hipótesis realizadas, se han podido construir las Figuras de la 7 a la 9; que son una verdadera aportación original de este trabajo ya que antes no se utilizaron esos valores de constantes elásticas, ni en muchos casos estas aproximaciones. Aunque los valores seleccionados de C_{ij} para el GaN no son de utilidad para los cálculos realizados en estas gráficas, serían igual de necesarios que los del InN y del AlN en el caso de un estudio de los coeficientes elásticos correspondiente a un compuesto ternario tal como el InGaIn o un cuaternario como el InAlGaIn. Además, las constantes elásticas del GaN sirven para determinar cómo este material se distorsiona tetragonalmente.

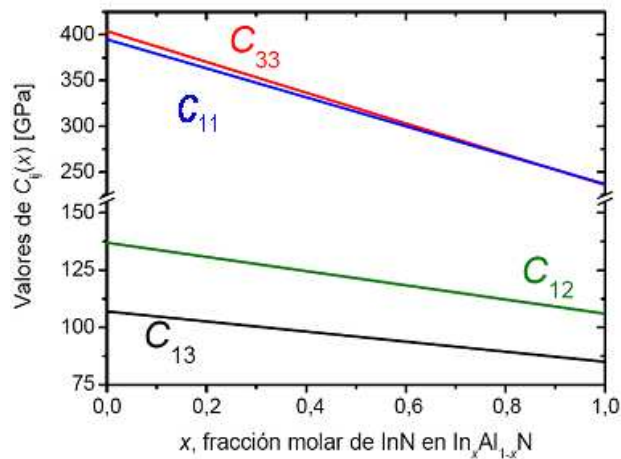


Figura 7. Constantes elásticas [$C_{ij}(x)$] calculadas para todo el rango de composición del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtenidos a partir de las C_{ij} seleccionadas para AlN e InN.

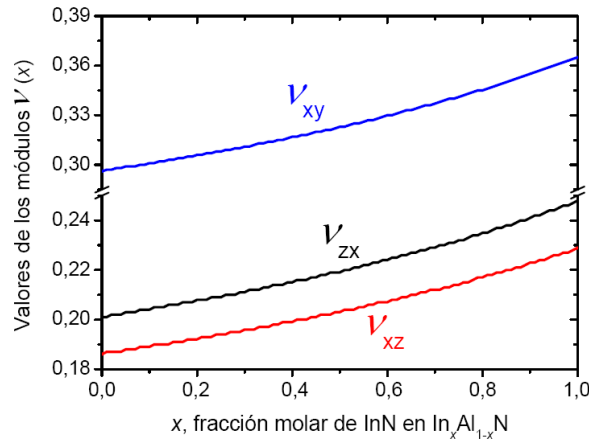


Figura 8. Módulos de Poisson [$\nu(x)$] calculados para todo el rango de composición del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtenidos a partir de los C_{ij} seleccionados para AlN e InN.

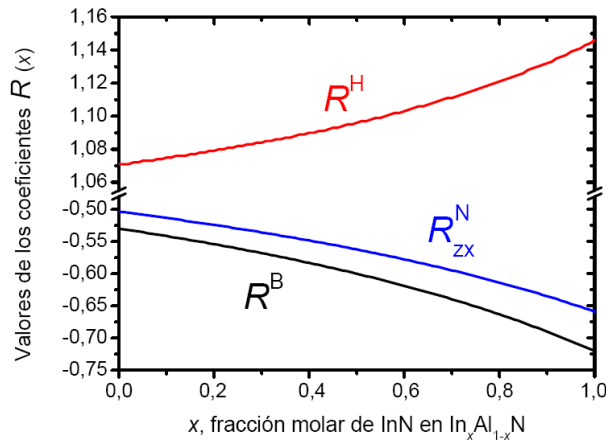


Figura 9. Coeficientes elásticos biaxial [$R^B(x)$], hidrostático [$R^H(x)$] y de Poisson [$R^N_{zx}(x)$] calculados para todo el rango de composición de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtenidos a partir de los C_{ij} seleccionados para AlN e InN.

En las Figuras 7 a 9 se advierte que debido a suponer que las constantes elásticas del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ siguen una tendencia lineal marcada por la ley de Vegard (Figura 7), las razones de estas constantes van a llevar a variaciones no lineales tanto de los módulos de Poisson (Figura 8) como de los distintos coeficientes elásticos (Figura 9) con respecto a la composición. Estas variaciones se producen entre los valores extremos correspondiente a los binarios AlN ($x=0$) e InN ($x=1$) pero el hecho de que no sean lineales para los módulos (ν) y los coeficientes (R) no es trivial ya que este comportamiento va a marcar en gran medida los valores que se puedan calcular para las composiciones y los espesores críticos de las capas de InAlN. En este sentido, la Tabla 7 recoge los valores numéricos de las relaciones de Poisson y coeficientes elásticos para InN y AlN calculados a partir de los valores medios de C_{ij} alcanzados anteriormente. Al

igual que en la Figura 9, el valor representado de R^N es el de R^N_{zx} que se deriva al aplicar la ec. 6 del coeficiente de Poisson isotropo considerando sólo el valor ν_{zx} : $R^N_{zx} = -2\nu_{zx}/(1 - \nu_{zx})$.

Tabla 7.

Por construcción, estos valores son las relaciones de Poisson y los coeficientes elásticos en los casos de $x = 0$ y $x = 1$ para el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

material	ν_{zx}	ν_{xz}	ν_{xy}	R^N_{zx}	R^B	R^H
AlN	0,201	0,186	0,296	-0,50	-0,53	1,07
InN	0,248	0,229	0,365	-0,66	-0,72	1,15

3.1.3. Determinación de la composición de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tipo wurtzita crecido en el plano basal a partir de medidas de deformación.

En el apartado de introducción también se definió el coeficiente experimental de las tensiones perpendiculares (R^S), en términos de deformaciones producidas por las tensiones biaxiales, del mismo modo que la expresión para dichas deformaciones en función de los parámetros reticulares relajados y tensados del material (ecs. 7 y 8); de ahí la necesidad de encontrar valores refinados de constantes de red para los compuestos binarios.

Más adelante en ese mismo apartado se explicó que para un material $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con buena calidad cristalina de estructura wurtzita crecido en el plano (0001), se espera que los coeficientes R^B y R^S (ecs. 4 y 7) coincidan en sus valores. Es esta condición la que permite el cálculo teórico de la composición del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ a partir de la aplicación de la ley de Vegard para la determinación de las constantes elásticas y reticulares de dicha aleación III-N (ecs. 9 y 11). Considerando por tanto las ecuaciones y condiciones presentadas para esta situación ocurrirían las siguientes relaciones:

$$R^S(x) = R^S_{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = \frac{\epsilon_c^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}}{\epsilon_c^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}} = R^B(x) = R^B_{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = -2 \frac{C_{13}^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}}{C_{33}^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}} \quad (\text{ec. 18})$$

Esto mismo se expresaría de forma expandida con la siguiente igualdad:

$$\frac{c - (x \cdot c_0^{\text{IN}} + (1-x) \cdot c_0^{\text{AlN}})}{x \cdot c_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot c_0^{\text{AlN}}} = -2 \frac{x \cdot C_{13}^{\text{InN}} + (1-x) \cdot C_{13}^{\text{AlN}}}{x \cdot C_{33}^{\text{InN}} + (1-x) \cdot C_{33}^{\text{AlN}}} \times \frac{a - (x \cdot a_0^{\text{IN}} + (1-x) \cdot a_0^{\text{AlN}})}{x \cdot a_0^{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_0^{\text{AlN}}} \quad (\text{ec. 19})$$

Por consiguiente, la expresión es útil para la determinación de la fracción molar de InN “x” en el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ a condición de que tenga el comportamiento elástico previsto La ecuación es resoluble gracias a que, previamente, se han determinado las constantes

reticulares y elásticas de InN y AlN, y a que mediante las técnicas de RSM y a veces por SAED, se pueden medir los valores de los parámetros reticulares del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tensado (a y c), con lo que la única incógnita será el valor de “ x ” que tiene 3 soluciones posibles, de las cuales sólo una tiene validez para nuestro propósito, aquella que muestre un valor entre 0 y 1.

Es de reseñar que en el pasado muchos investigadores basaron sus cálculos en datos inexactos o hipótesis no apropiadas, o realizaron la conjetura de igualar el valor de $R^S(x)$ a un coeficiente distinto de $R^B(x)$. Se ha podido comprobar, no obstante, que esto puede conducir a grandes errores en la estimación de x , debido a distintas razones como: (i) el uso de constantes elásticas incorrectas o de parámetros reticulares relajados incorrectos para el InN y el AlN, (ii) obtener valores de $R^B(x)$ del InAlN mediante interpolación lineal (ley de Vegard) de los R^B para InN y AlN, (iii) confundir los distintos coeficientes elásticos por uso de una nomenclatura confusa, (iv) hacer uso del coeficiente de Poisson isótropo, R^N_{zx} , en lugar de R^B , (v) considerar que los módulos de Poisson son nulos o invariantes para composiciones variables, o (vi) calcular composiciones directamente por fotoluminiscencia, aplicar parámetros de “*bowing*” u otras razones [66].

3.1.4. Espesor crítico de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre la superficie polar del GaN.

Ya se comentó en el apartado de introducción el concepto de espesor crítico de capa (CLT) que se define como el grosor para el que la tensión de cizalladura crítica resuelta se hace lo suficientemente grande como para formar o deslizar una dislocación de desajuste en la base (intercara) de un material que se está creciendo sobre otro material, entre los que ocurre un desajuste reticular. El significado físico del espesor crítico de una capa hace referencia al momento en que finaliza el crecimiento pseudomórfico de una capa y su posterior paso a un estado parcialmente deformado. De hecho, se considera que una capa que ha superado su espesor crítico se encuentra totalmente relajada de tensiones. En el caso del presente estudio se ha considerado la teoría elástica aplicada a la intercara dispuesta entre una epicapa de InAlN que va creciendo y una superficie de una capa amortiguadora de GaN. Los modelos disponibles de CLT permiten calcular el valor del espesor crítico de capa ($h_c(x)$) en función del contenido de InN (x) y entre ellos los más reconocidos son el de Fischer *et al.* (F) [110]; el de Mathews-Blakeslee (MB); [111] o el de People y Bean (PB) [112] que se basan en las siguientes expresiones:

$$h_c(x)_F \approx \left(\frac{b(x) \cdot \cos \lambda(x)}{2f(x)} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{1 - (1 - \cos^2 \beta(x) \cdot \nu(x))}{4\pi(1 + \nu(x)) \cos^2 \lambda(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{h_c(x)}{b(x)} \right) \right) \quad (\text{ec. 20})$$

$$h_c(x)_{MB} \approx \left(\frac{b(x) \cdot (1 - \cos^2 \beta(x) \cdot \nu(x))}{8\pi(1 + \nu(x))f(x) \cos^2 \lambda(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{4h_c(x)}{b(x)} \right) \quad (\text{ec. 21})$$

$$h_c(x)_{PB} \approx \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \left(\frac{1 - \nu(x)}{1 + \nu(x)} \right) \cdot \left(\frac{1}{f^2(x)} \right) \cdot \left(\frac{b^2(x)}{a_0(x)} \right) \cdot \ln \left(\frac{h_c(x)}{b(x)} \right) \quad (\text{ec. 22})$$

donde $\nu(x)$ es el módulo de Poisson $\nu_{zx}(x)$ del InAlN dependiente de la composición; $f(x)$ es el desajuste reticular entre la capa y el sustrato; $a_0(x)$ es el parámetro reticular relajado del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$; $b(x)$ es el módulo del vector de Burgers de la dislocación de desajuste considerada que se genera en el InAlN; $\lambda(x)$ es el ángulo entre el vector de Burgers y la dirección en la intercara perpendicular a la línea de dislocación; y $\beta(x)$ es el ángulo entre la línea de dislocación y su vector de Burgers.

Se debe aclarar que todas estas formulaciones se realizaron en su origen considerando sistemas cúbicos isótropos y asumiendo tensiones uniaxiales, por lo que un modelo bidimensional que considerara coeficientes de deformación biaxiales (R^N o R^B) podría arrojar resultados mejorados. Sin embargo, asumiendo que los nitruros hexagonales crecidos sobre planos (0001) de otros materiales hexagonales con buena calidad cristalina son mayormente isótropos en sus planos basales, y que será ahí donde se sitúen las dislocaciones de desajuste, es posible considerar como válidos estos modelos siempre y cuando se escojan cuidadosamente los correspondientes sistemas de deslizamiento y líneas de dislocación. Para estos cálculos es además de especial relevancia la influencia del factor $\nu_{zx}(x)$ que depende de las constantes elásticas del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y por tanto, van a venir definidos, a diferencia de cálculos anteriores, por la selección estadística de C_{ij} de los compuestos binarios que se propone en el presente trabajo.

Para materiales análogos al InAlN (en concreto, InGaN) sobre sustratos de GaN se comprobó [42] que de los tres modelos expuesto, el modelo de CLT de Fischer *et al.* (F) es el que mejor se ajusta a los resultados experimentales observados. En la Figura 10 se exponen las representaciones gráficas de $h_c(x)$ respecto a (x) para cada uno de los modelos, considerando una combinación de MDs y planos de deslizamiento. En cualquiera de estos modelos, es visible de forma evidente que la composición para la que una capa de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ crecería de forma coherente o ajustada a la red del GaN en el

plano basal (LM) con un espesor teóricamente infinito es $x \sim 0.18$, lo que permite su crecimiento pseudomórfico en continuo.

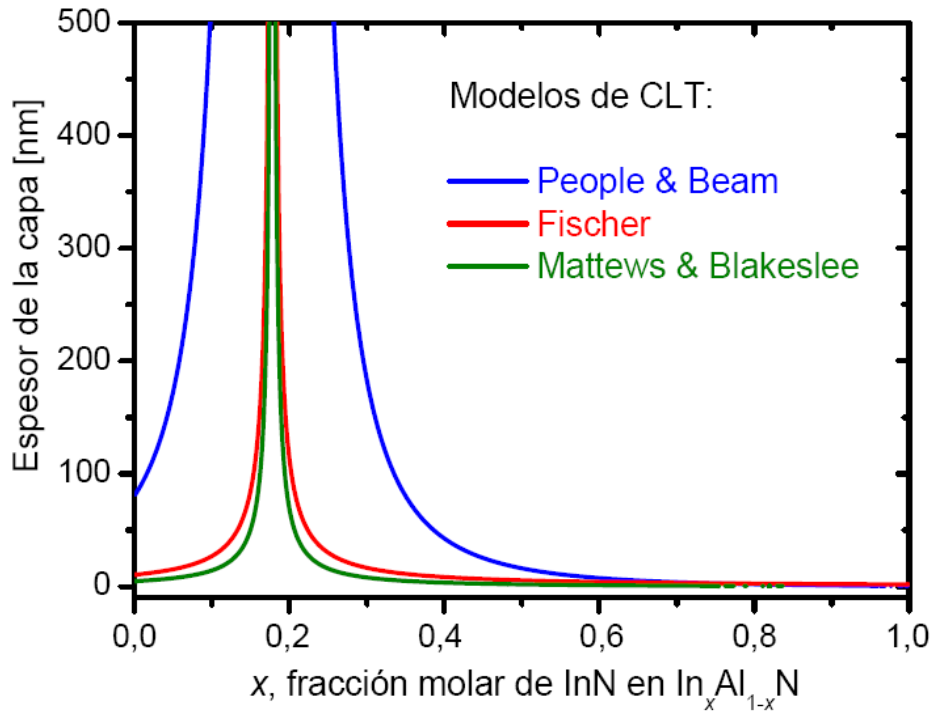


Figura 10. Representación gráfica de los modelos PB, F y MB de CLT para $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre GaN polar en función de x , considerando los coeficientes de Poisson obtenidos con las C_{ij} propuestas para InN y AlN.

A continuación, haciendo uso de las técnicas expuestas en el capítulo “experimental” y apoyándose en los conceptos expuestos en el capítulo “introducción” y en este apartado, se procede a la exposición de los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo del presente trabajo de investigación, en dos apartados, así como las discusiones y conclusiones específicas que de ellos se han derivado.

3.2. Proceso de optimización de heteroestructuras LM- InAlN/GaN (muestras S1 y S2).

La primera fase del trabajo de investigación consistió, concretamente, en el estudio mediante técnicas de TEM de dos muestras iniciales (S1 y S2) en las que se disponen heteroestructuras InAlN/GaN fabricadas con la intención de obtener epicapas $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ LM simples. Los apartados 3.2.1 a 3.2.5 están dedicados a describir la fabricación y el estudio por TEM de estas muestras. Los resultados de dicho estudio, complementados con los de otras técnicas no desarrolladas directamente por el autor de este trabajo, permitieron la optimización de la técnica de crecimiento RF-PAMBE para el InAlN, como se refleja en la obtención de una capa simple mejorada de InAlN en una

heteroestructura LM-In_xAl_{1-x}N/AlN/GaN, cuya caracterización y discusión se recoge en el apartado 3.3 siguiente al presente apartado, mediante el estudio de la muestra S3.

3.2.1. Crecimiento de las muestras y caracterización por XRD.

Las láminas delgadas de InAlN de las muestras S1 y S2 se depositaron sobre un pseudosustrato (*template*) formado por Al₂O₃ (substrato) con estructura zafiro, en torno a las 550 μm de espesor y crecido en la orientación (0001); y GaN (*buffer*) con estructura wurtzita, crecido por MOCVD en la misma orientación que el sustrato y con un espesor entre 1,4 μm y 1,7 μm. En la Figura 11 se presenta un esquema de la estructura de capas de ambas muestras.

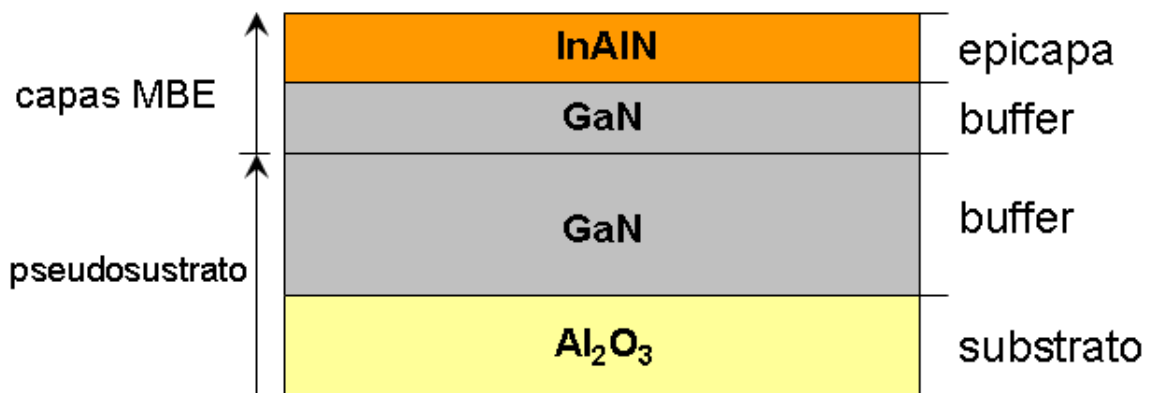


Figura 11. Sección transversal de la heteroestructura de las muestras S1 y S2.

Sobre el pseudosustrato Al₂O₃/GaN(MOCVD) donde el GaN fue crecido por una técnica ya optimizada para el crecimiento de GaN, se depositó, haciendo uso de la técnica RF-PAMBE, una segunda capa amortiguadora de ~100 nm de GaN y más tarde la epicapa de ~100 nm de InAlN, ambas de tipo wurtzita en la dirección de crecimiento(0001). La segunda capa de GaN se crece para conseguir un mayor control del proceso de MBE de InAlN, puesto que mejora la superficie expuesta originalmente a nivel de planaridad atómica.

La intención del proceso es producir heteroestructuras LM- In_xAl_{1-x}N /GaN, para lo que, como ha quedado explicado en los apartados 1.2.2 y 3.1.4., se busca que la composición del semiconductor ternario sea $x \sim 0,18$. Para ello, se ha usado una temperatura de crecimiento de 420°C, una velocidad de crecimiento de 350 nm/h, de manera que el crecimiento de la epicapa de InAlN se consiguió en un tiempo de 1000 s, y unas presiones equivalentes de haces (*Beam Equivalent Pressure*, BEP) de precursores metálicos (In/Al) inyectados, que quedan recogidos en la Tabla 8 para ambas muestras, tanto para el Al como para el In. Esta diferencia en las condiciones de

crecimiento es la causa del carácter ligeramente rico en nitrógeno (*N-rich*) del flujo de precursores utilizado para depositar InAlN en S1 y ligeramente rico en metales (*metal-rich*) para S2.

Tabla 8.

Valores de las presiones parciales equivalentes (BEP) de los flujos de precursores usados para crecer las capas de InAlN en las muestras S1 y S2.

Muestra	BEP de Al ($\times 10^{-10}$ Pa)	BEP de In ($\times 10^{-10}$ Pa)
S1	2,0	3,8
S2	2,2	4,5

Ambas muestras han sido estudiadas inicialmente por XRD, técnica de la que se pudo derivar los espesores y el parámetro c del InAlN con una cierta precisión, lo que dio como resultado unas primeras estimaciones de los valores de composición, x , obtenidos asumiendo un crecimiento pseudomórfico de una capa simple de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre GaN. Los diagramas de difracción de rayos X para ambas muestras se muestran en la Figura 12. Nótese que ambos diagramas de difracción están tomados para la reflexión (0002), que es una reflexión cercana, por lo que ofrece una resolución estructural menor que la que pudieran ofrecer otras reflexiones.

En los diagramas de difracción de la Figura 12 se observan picos únicos para el InAlN, lo que significa *a priori* que se ha conseguido un crecimiento uniforme en altura de este nitruro. Al revisar la ec. 23. es posible entender cómo en una capa pseudomórfica de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, sólo la medida de $c_{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$ bastaría para definir la composición de una capa teniendo en cuenta la correspondiente distorsión tetragonal ya que se considera que $a^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = a_0^{\text{GaN}}$; y que en el caso de una epicapa totalmente relajada, cualquiera de los parámetros reticulares ($a_0^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$ o $c_0^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$) sirve para obtener la composición con la aplicación directa de la ley de Vegard entre d_0^{AlN} y d_0^{InN} . No obstante, en el caso intermedio de relajación parcial (capa deformada pero no pseudomórfica) se deben medir y tener en cuenta ambos parámetros ($a^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$ y $c^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$) para calcular la composición. Por tanto, las composiciones nominales de S1 y S2, considerando capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ estequiométricas y pseudomórficas, estimadas con la ec. 24 de esta primera evaluación por XRD usando $c^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}}$ son $x = 0,162$ y $x = 0,159$, respectivamente.

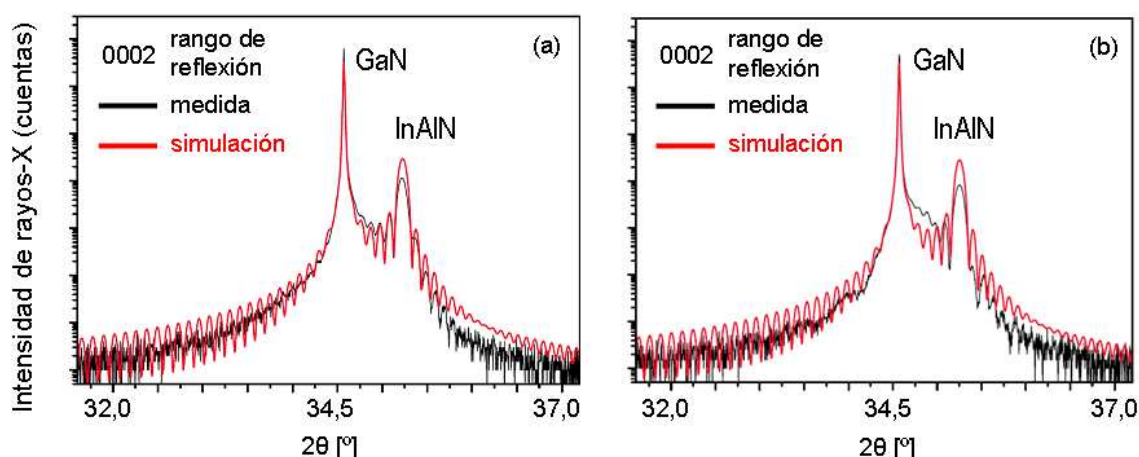


Figura 12. Barridos $\theta/2\theta$ de difracción XRD y sus simulaciones para las muestras S1 (a) y S2 (b).

3.2.2. Caracterización mediante TEM.

Uno de los primeros pasos del estudio mediante TEM consiste en conocer la estructura atómica prevista en el material a estudiar, para lo que se usan programas informáticos asociados a bases de datos cristalográficas con los que poder simular la estructura del cristal previamente a su estudio en el microscopio. Algunos de estos programas, usados en el presente estudio, pueden encontrarse en versiones *on-line* (Eje-Z, EMS-online; etc.) [113,114] de acceso gratuito. En la Figura 13 se presentan las simulaciones realizadas con el programa *Eje-z* de los diagramas de difracción de un cristal de simetría hexagonal, y politipo 2H, en los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ y $[0001]$, que son las direcciones más comunes perpendiculares a los planos de máximo empaquetamiento del cristal por las que se hace incidir de forma paralela el haz de electrones para el estudio de semiconductores III-N por TEM. Estos difractogramas teóricos sirven de referencia para comparar con los diagramas de difracción experimentales, donde los puntos de difracción aparecen como contrastes claros sobre un fondo negro. Los diagramas reales, una vez indexados, permiten hacer cálculos de distancias entre planos atómicos a partir de las distancias correspondientes en el espacio recíproco. Además, es conveniente disponer de un conjunto amplio de diagramas simulados para los distintos sistemas cristalinos antes de iniciar una sesión experimental de TEM, ya que permiten reconocer qué simetría tienen y en qué orientación se encuentran los cristales que componen una muestra dentro del microscopio para reorientarla a conveniencia del tipo de análisis a realizar. En la mayoría de los difractogramas de TEM simulados, al igual que en la Figura 13, sobre un fondo claro se

muestran puntos sólidos pequeños que indican las posiciones de las reflexiones prohibidas y esferas cuyos tamaños son proporcionales a la intensidad de las reflexiones permitidas asociadas, que aparecen indexadas.

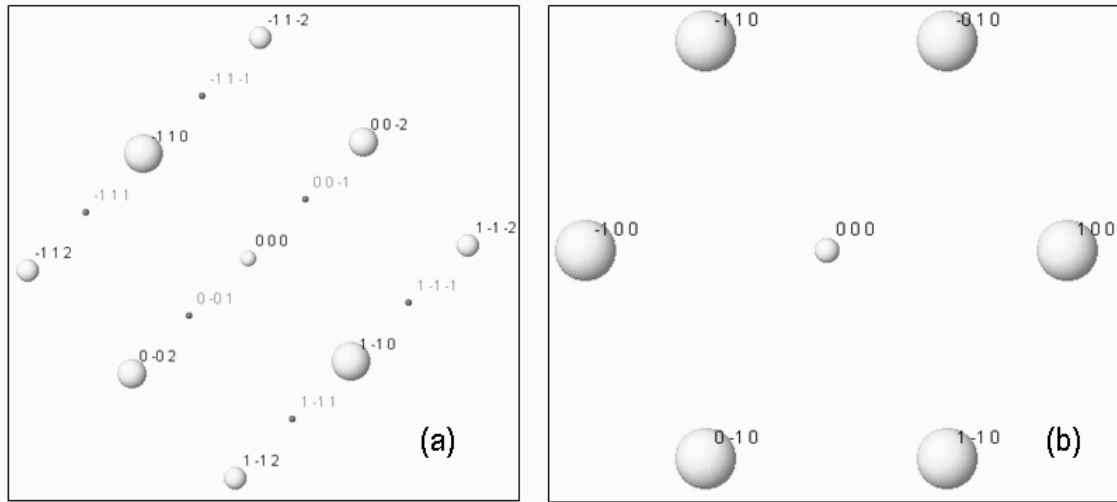


Figura 13. Simulación de diagramas de difracción ideales correspondientes a una estructura hexagonal de tipo wurtzita con politipo 2H para los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ (a) y $[0001]$ (b).

Una vez hechas las preparaciones XTEM y PVTEM para cada una de las muestras, en una primera fase del estudio TEM, se obtuvieron, por CTEM y por contraste de difracción en modo de 2 haces (DC-2B-TEM), imágenes a distintos aumentos en condición de campo brillante (BF) y campo oscuro (DF), incluyendo imágenes de haces débiles (WB). También se han registrado diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) e imágenes de alta resolución (HRTEM), para las regiones de mayor interés.

En la Figura 14 se recogen dos diagramas de SAED característicos de las capas y el sustrato (heteroestructura completa) de cada una de las muestras, en los que sólo fue posible detectar una única reflexión asociada a la capa de InAlN, lo que en principio indica que la epicapa tiene un único parámetro reticular asociado, como ya se colegía de los diagramas de XRD de la Figura 12. Estos resultados apoyan el hecho de que la epicapa de InAlN se ha crecido como una sola capa monocristalina de composición uniforme (*single-layered* InAlN). Para registrar estos diagramas de SAED se ha tenido que orientar la muestra en el eje de zona idóneo para tener información acerca del parámetro c de los materiales III-N implicados. Nótese que, por la forma en que se han crecido las heteroestructuras, al proyectar el haz en la dirección $[1\bar{1}00]$ de los materiales III-N la figura rectangular que forma la difracción asociada al zafiro está rotada respecto al rectángulo formado por los puntos de difracción del resto de las capas, coincidiendo

el eje de zona $[1\bar{1}20]$ del zafiro con el $[1\bar{1}00]$ de las capas superiores y viceversa. No obstante, para la orientación $[1\bar{1}20]$ de los materiales III-N, que es la que se muestra en la Figura 14, no ocurre esto, y el aspecto de los diagramas de SAED, es el de rectángulos inscritos, cada uno de ellos asociado a una especie cristalina.

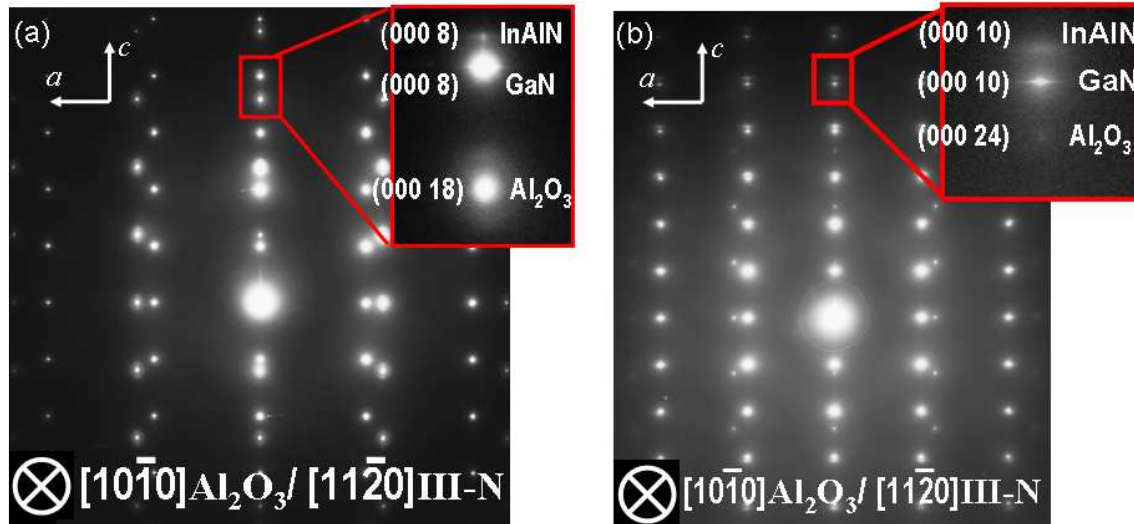


Figura 14. Diagramas de SAED en el eje de zona $[1\bar{1}20]$ de los III-N para las muestras S1 (a) y S2 (b).

En la Figura 15 (a) se muestra una imagen X-CTEM en modo de campo brillante de la heteroestructura completa de multicapas de la muestra S1. A mayor aumento se observa (Figura 15 (b)) un contraste en forma de línea horizontal cerca de la intercara del InAlN con el GaN, aunque a este nivel de estudio todavía no se puede precisar si está en medio de la capa de InAlN o en la parte superior del GaN.

Este efecto se ha observado de una forma incluso más pronunciada en las micrografías XTEM de la muestra S2 (ver Figura 16 (a) y (b)): En esta muestra el contraste es más nítido y su anchura es mayor.

Aunque en los estudios preliminares hasta ahora mostrados se ha intuido que el GaN es monocristalino y que la lámina depositada de InAlN consistía en una sola capa, estos contrastes observados en las secciones transversales de S1 y S2 llevan a pensar que entre la superficie del GaN y la capa superior de InAlN se dispone una capa que, por ahora, se denominará “subcapa”. No obstante, en una primera apreciación, debido el aspecto y brillo asociado a estos contrastes observados a medio aumento, la estructura parece más propia del GaN que del InAlN.

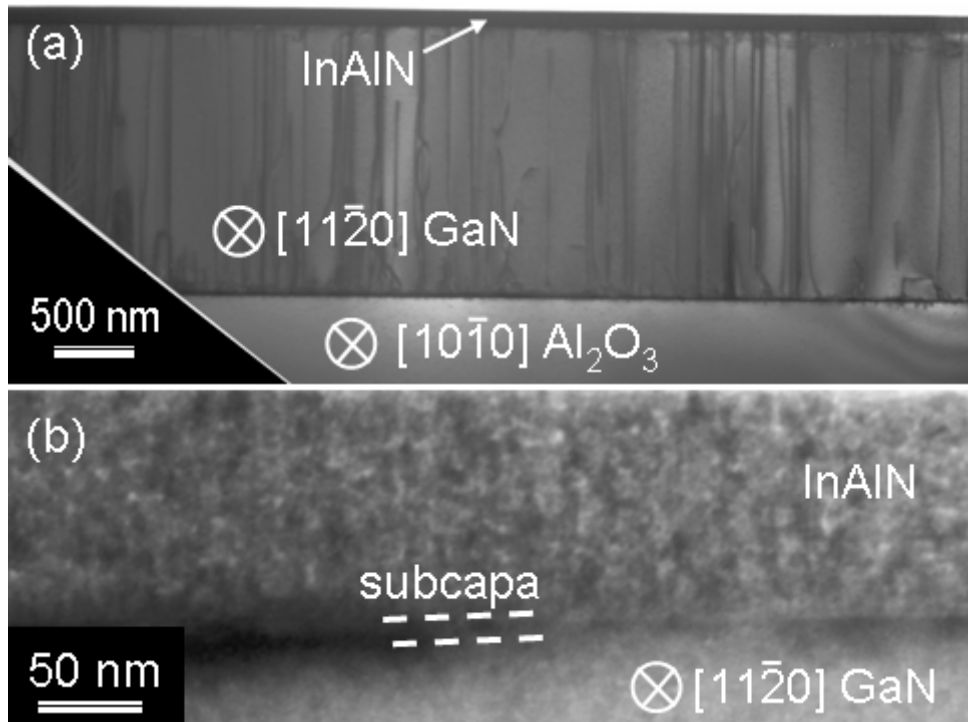


Figura 15. (a) Imágenes para eje de zona $[11\bar{2}0]$ y en campo brillante de S1 (a) panorámica y (b) a un aumento 10 veces mayor.

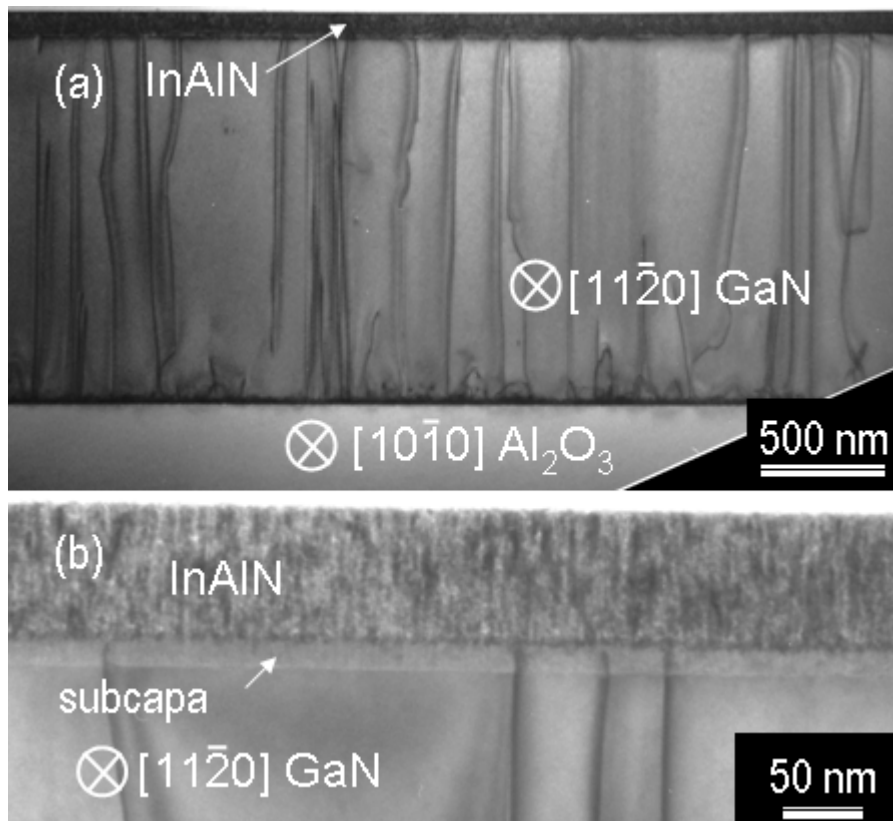


Figura 16. Imágenes para eje de zona $[11\bar{2}0]$ y en campo brillante de S2 para (a) panorámica y (b) a un aumento 10 veces mayor.

Con objeto de conocer con mayor certeza la naturaleza de estas subcapas, se realizaron posteriormente estudios mediante HRTEM. En las micrografías de alta resolución registradas para estas zonas de interés en ambas muestras (ver Figura 17) no se observa una diferencia estructural en las intercaras GaN/subcapa y subcapa/InAlN, debido a que la diferencia entre las redes coherentes de GaN e InGaN son difíciles de discernir en base a la resolución de esta técnica cuando las imágenes se registran en cámara CCD.

Esto se demuestra, por ejemplo, tras el análisis de las transformadas rápidas de Fourier (FFT) de las imágenes de columnas atómicas de las regiones de estas dos intercaras. Estos espectros de Fourier son equivalente a los difractogramas de esas regiones, y en ellos no se ha podido precisar una diferencia entre los puntos de difracción asociados a la red del GaN y del InAlN. Esto es visible en los espectros FFT-1 y FFT-2 correspondientes a las zonas recuadradas con líneas discontinuas en la Figura 17(b): Un solo juego de puntos de difracción observable parece corresponder a un monocristal, a no ser que los parámetros reticulares de las redes sean tan parecidos que estos puntos solapen, algo que no es descartable en estos sistemas. Por otro lado, las diferencias de tonalidades de los contrastes a estos altos aumentos apoyan la idea de que la “subcapa” forme parte de la epicapa de InAlN.

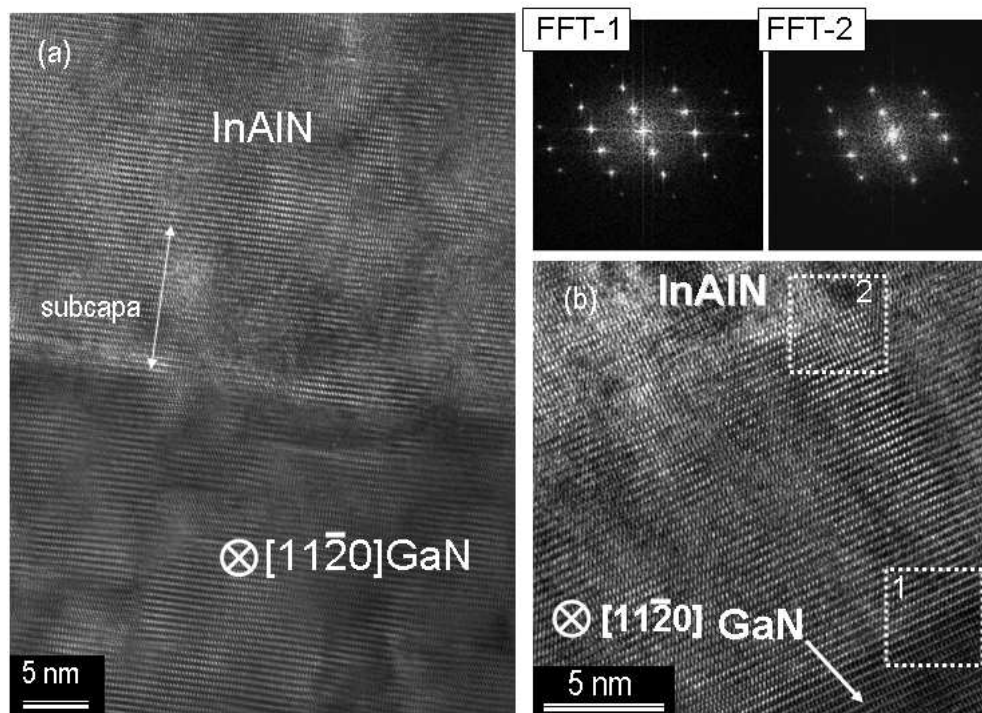


Figura 17. Imágenes HRTEM para muestras S1 (a) y S2 (b). Nótese que la “subcapa” no es estructuralmente distinguible de las otras capas, como indican las transformadas de Fourier de las intercaras.

Por tanto, de los análisis expuestos hasta este punto, en un primer momento, no se pudo determinar si dichos contrastes de subcapas podrían corresponder a (i) la parte del GaN crecida por MBE, o a una parte de esta capa con un fallo de apilamiento en el plano basal con respecto al resto del GaN del pseudosubstrato; o (ii) a la parte de la epicapa del InAlN.

Más tarde, se realizaron mapas de composición usando la técnica de EDX por barrido rápido (sin una gran cantidad de cuentas por punto para obtener mapas en tiempos cortos) de una sonda puntual en modo STEM. Para las dos muestras, el contraste sin discontinuidades a uno y otro lado de las intercaras denota cierta homogeneidad composicional del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en sus contenidos de In y Al y sin presencia de Ga. La Figura 18 ((a)-(c)) muestra un ejemplo de estos mapas para los elementos en la muestra S2. La composición media que se obtuvo por estudio estadístico de espectros individuales EDX-STEM usando una ventana de barrido por la sonda STEM de 10 nm x 10 nm en distintos puntos de la zona superior de la epicapa de InAlN dieron como resultado composiciones de $x = 0,1723$ y $x = 0,1688$ para las muestras S1 y S2, respectivamente; resultados parecidos a los calculados indirectamente por el estudio preliminar de XRD (ver apartado 3.2.1). Por otro lado, al revisar la correspondencias entre los mapas “rápidos” de EDX y las imágenes de HAADF de las mismas zonas analizadas se produjo un hallazgo revolucionario, en el sentido de estas investigaciones, ya que se comprobó que por encima de la posición marcada con una cruz en la Figura 18, posición situada debajo de la “subcapa”, no aparecen cuentas de Ga, sino sólo de In y Al, por lo que definitivamente se concluye que esta subcapa está compuesta por átomos de indio, aluminio y nitrógeno, dejando además claro que no se trata de parte de la capa amortiguadora de GaN que se barajó como posibilidad tras estudios previos.

No obstante, ya en las primeras imágenes analizadas de HAADF se pudo ver la razón de las discrepancias hasta ahora observadas (ver Figura 18 (d)). El contraste asociado a la subcapa ofrece un brillo mucho más intenso que el asociado a las zonas donde no hay duda de la presencia de GaN o InAlN. Esto se puede explicar atendiendo a los pesos atómicos proporcionales de los elementos presentes. Dado que esta “subcapa” tiene más brillo que la capa superior de InAlN, debe tener asociado un mayor peso atómico relativo, que solo se explica con un mayor contenido de In respecto a Al en la subcapa respecto a la capa superior.

Para comprobar la veracidad de estas hipótesis basadas en estudios de HAADF, en este punto, es necesario un análisis composicional más detallado, desde el punto de vista

cuantitativo y con mayor resolución, ya que el dato de cuantificación anteriormente mostrado (Figura (a)-(c)) se hizo con una “sonda” (región barrida por la sonda) de tamaño relativamente grande (comparable al espesor de la subcapa) y, sobre todo, la composición obtenida se halló como promedio de medidas de composición tomadas más bien en la capa superior de InAlN, pero sin discriminar a esta subcapa.

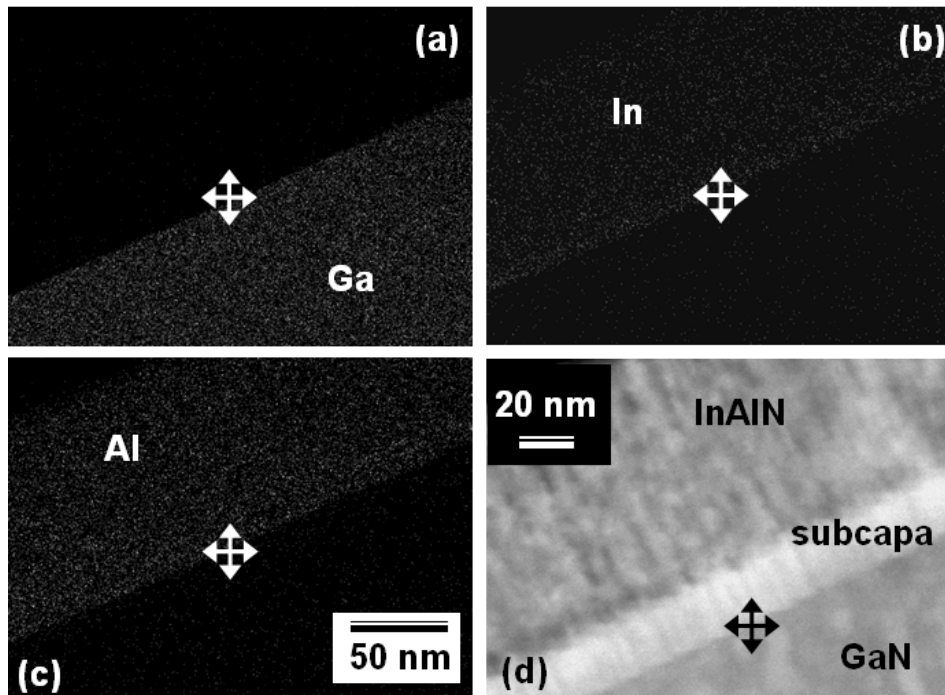


Figura 18. (a) – (c) Mapas EDX de muestra S2. El brillo de los puntos de los mapas indica la concentración del elemento en el compuesto; (d) Imagen HAADF de sección transversal de la muestra.

El análisis estadístico EDX de las capas de la heteroestructura, teniendo en cuenta esta nueva capa, con un tamaño de ventana barrida por la sonda de pocos nanómetros, revela y confirma que la lámina superior de InAlN, dispuesta sobre el GaN, está compuesta, en realidad, por dos subcapas de InAlN de distinto porcentaje de In respecto a Al. En la Figura 19 se muestran imágenes de HAADF de S1 y S2, así como espectros de EDX representativos de ambas subcapas presentes en el InAlN de cada muestra, que desde aquí se denotarán como subcapa superior (*top-(sub)layer*), de concentración relativa más rica en Al, y subcapa inferior (antes subcapa) (*(buried)-sublayer*), de concentración relativa menos rica en Al. Además, los mapas de EDX-STEM realizados con más cuentas (Figura 19(b)) ahora sí dejan entrever que la cantidad absoluta de In en la subcapa inferior es mayor que en la subcapa superior; y que la cantidad de Al en ambas subcapas debe mantenerse más estable (aunque ambas subcapas contienen más átomos de Al que de In). En la Tabla 9 se recogen las medidas EDX tomadas para

ambas muestras (como porcentaje de In considerando el 100% a la suma de las cantidades de In y Al presentes) y, el resultado promedio y la desviación estándar de esos mismos conjuntos de medidas, lo que en este trabajo se considera como valor experimental. Se podría considerar que las capas son muy homogéneas, ya que el error asociado a la media del conjunto de espectros de medida de la composición en cada una de ellas es bastante bajo (cociente de la desviación estándar y la raíz del número de medidas). No obstante, no se debe olvidar que el error absoluto de la técnica de EDX en TEM que engloba errores sistemáticos o asociados al funcionamiento de los detectores, es normalmente considerado del 1,5 % de la medida.

Tabla 9.

Medidas de 10 espectros EDX de In para S1 y S2 y para cada capa. Podemos ver que los valores no son tan dispersos como lo eran al considerar el InAlN como una sola capa.

MUESTRA	medida / subcapa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	MEDIA	Desv. Est.
S1	superior	15,78	15,63	16,35	15,79	15,89	15,70	17,06	16,65	15,22	17,45	16,15	0,71
	inferior	29,15	26,62	29,03	28,10	28,81	28,10	28,31	28,07	29,90	28,94	28,80	0,65
S2	superior	15,39	15,66	16,16	16,21	17,33	16,63	16,66	17,12	15,89	16,54	16,36	0,62
	inferior	34,57	35,37	35,03	35,14	31,56	33,78	32,32	33,65	32,91	32,55	33,58	1,31

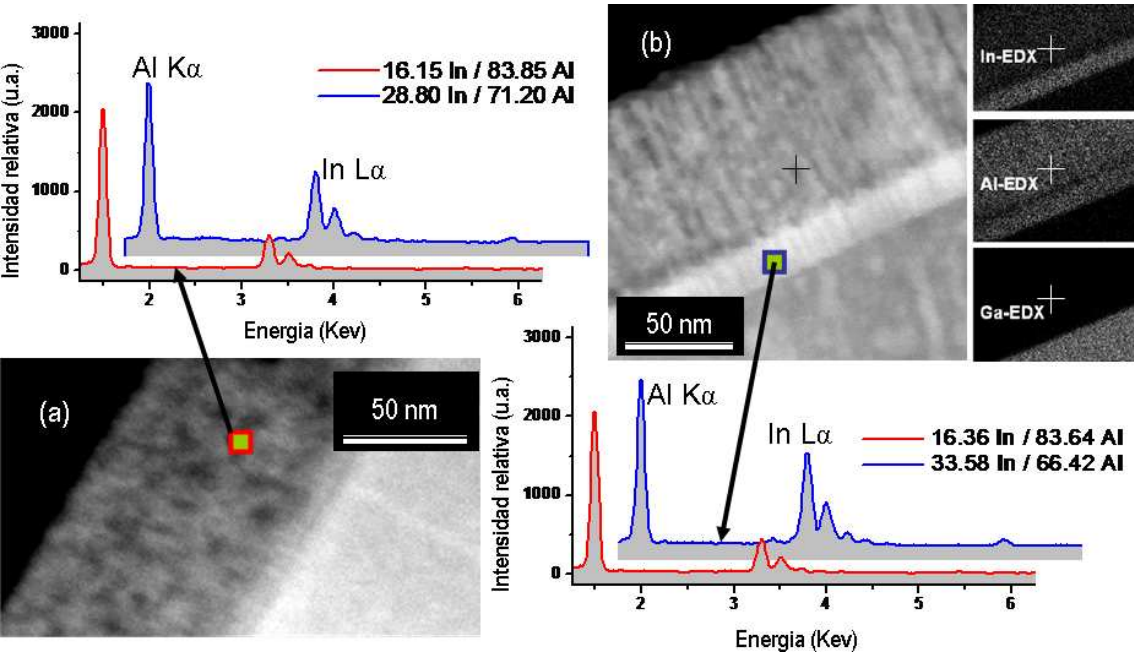


Figura 19. Imágenes HAADF y espectros representativos de EDX para las dos subcapas presentes en el InAlN en las muestras (a) S1 y (b) S2 (para la que se incluyen mapas EDX, ahora de mayor resolución).

A la luz de los nuevos resultados, es necesario plantear la situación desde otra perspectiva, ya que los estudios de EDX y HAADF mostrados sólo tienen en cuenta los átomos de Al e In en el InAlN, y parece fundamental, entre otras cosas, tener información de la presencia de N o por qué a partir de las medidas mediante XRD y SAED se pensó en una sola capa.

3.2.3. Caracterización mediante HR-XRD.

Dada la estructura de bicapa demostrada para el InAlN de las muestras S1 y S2, el hecho de que los diagramas de difracción de reflexiones cercanas, tanto de rayos X (Figura 12) como de electrones (Figura 14) no mostraran dos picos (XRD) o dos reflexiones (SAED) distintas en el eje c recíproco, además del hecho de que con la resolución disponible en los microscopios TEM, ambas capas sean estructuralmente indistinguibles, como se comprueba en imágenes HRTEM (Figura 17), indica que si hay alguna diferencia en los parámetros de red de ambas capas, es de varios órdenes de magnitud menor que el amstrong (\AA). Por tanto, para medir los parámetros reticulares de estas dos capas, tanto a como c , en cada muestra, es necesario el uso de la espectroscopía de rayos X de alta resolución (HR-XRD) y de los mapas de espacio recíproco que forman estos espectros en dos dimensiones (RSM). En la Figura 6 se muestran los diagramas HR-XRD de ambas muestras, tomados ahora para la reflexión (0006), más lejana que la (0002) y que, por tanto, ofrece mayor resolución (ya que hay más posibilidades de que dos picos asociados a espaciados reticulares parecidos no solapen). En dicha figura se comprueba, efectivamente, que el InAlN crecido está compuesto de dos capas, como queda patente por el hecho de que a cada muestra le correspondan dos picos de InAlN en estos difractogramas.

En la Figura 20 se recogen los mapas RSM para ambas muestras. De ellos, conociendo las reflexiones que los forman, se pueden medir indirectamente, mediante inversas, los parámetros a y c de las capas de InAlN en el espaciado real. Por un lado, se ha podido comprobar que ambas subcapas del InAlN de cada muestra tiene el mismo espaciado a que el GaN, ya que en un RSM de una heteroestructura, si una capa es pseudomórfica con respecto a otra, los puntos de la red recíproca correspondientes al espaciado a del sustrato estarán dispuestos en la dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de tal forma que coinciden con los de la capa que crece encima, por lo que se puede concluir que las subcapas de InAlN crecieron de forma pseudomórfica o ajustadas a la red del GaN (LM). Nótese que en el caso de estar la capa de InAlN relajada sobre GaN, los puntos de la red recíproca de la capa superior deberían aparecer entre el origen de la red recíproca y los puntos correspondientes a la capa inferior que actúa como sustrato [115]. Por otro lado, no cabe duda de que cada subcapa tiene un espaciado c distinto, como indican los picos etiquetados como “InAlN_TOP” y “InAlN_SUB” en las Figuras 20 y 21.

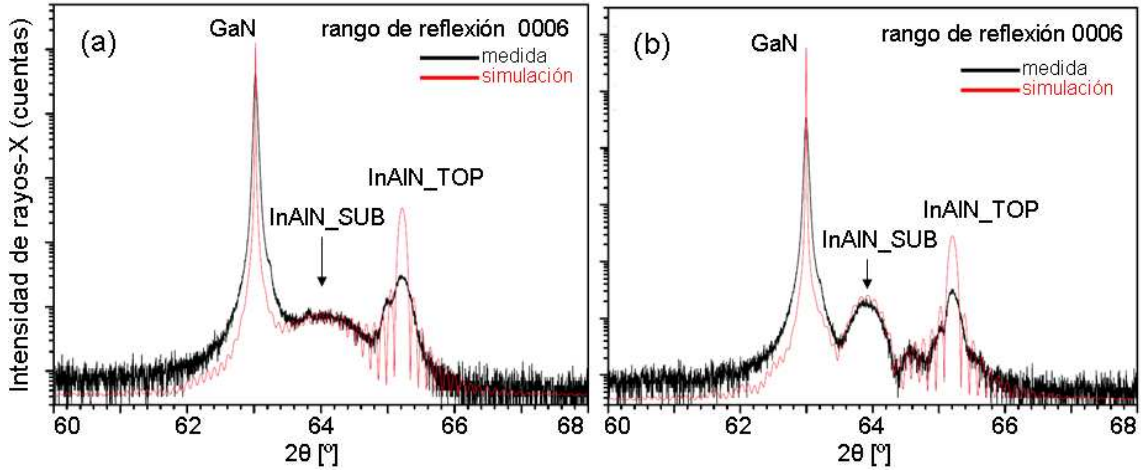


Figura 20. Diagramas de XRD para la reflexión (0006) para (a) S1 y (b) S2. La existencia de dos picos asociados a InAlN corrobora los resultados mostrados en las imágenes HAADF y los estudios por EDX.

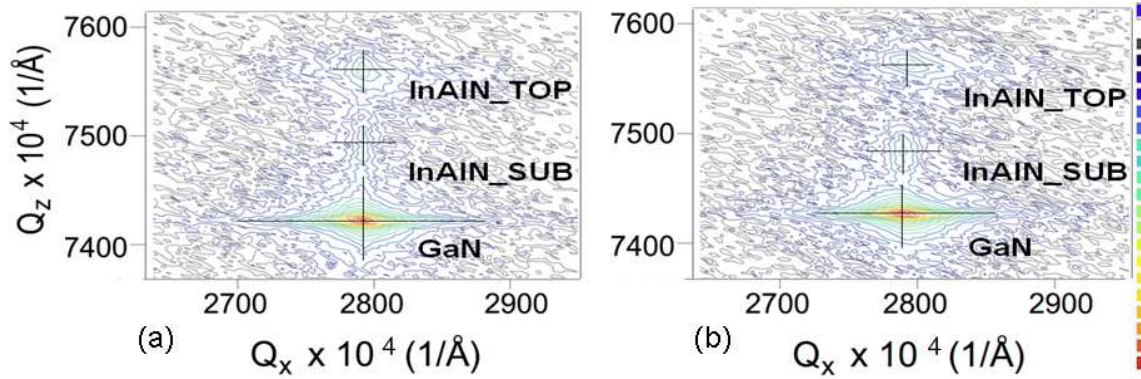


Figura 21. Mapas RSM de las muestras (a) S1 y (b) S2. Estos mapas dan una imagen bidimensional clara del carácter pseudomorfo de las capas en la heteroestructura InAlN/GaN para reflexiones asimétricas.

Los parámetros reticulares de las capas de InAlN medidos mediante HRXRD y los RSM se recogen en la Tabla 10. También se muestran en esta tabla los parámetros del GaN, que, debido a su espesor, está prácticamente relajado, a pesar de estar crecido sobre un substrato de zafiro con el que tiene un alto desajuste reticular. Se observa que ambas subcapas de InAlN son pseudomórficas al GaN, excepto en el caso de la subcapa superior de la muestra S2, donde la diferencia es tan baja (desajuste menor al 0,2 %) que se puede considerar coherente (LM). Por otro lado, los coeficientes c/a de las subcapas de InAlN no corresponden a ninguna combinación de c_0/a_0 posible en $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ relajado para cualquier valor de x , por lo que se sabe que las capas están distorsionadas tetragonalmente.

Tabla 10.

Parámetros reticulares tensados de InAlN (y relajados de GaN) en la heteroestructura de ambas muestras. Destaca el crecimiento pseudomórfico de las distintas capas de InAlN con respecto al GaN.

	S1			S2		
	GaN	subcapa inferior (SUB)	capa superior (TOP)	GaN	subcapa inferior (SUB)	capa superior (TOP)
a (Å)	3,1881	3,1881	3,1881	3,1864	3,1864	3,1837
c (Å)	5,1862	5,1422	5,0920	5,1874	5,1468	5,0904

3.2.4. Presencia de subcapas de InAlN con falta de estequiometría ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$).

En este punto, se tienen todos los datos experimentales necesarios para iniciar una discusión acerca del comportamiento elástico del InAlN con carácter de bicapa crecido en las dos muestras: (i) los parámetros reticulares del InAlN crecido sobre un sustrato de GaN (a^{InAlN} y c^{InAlN} , Tabla 10) y (ii) los valores experimentales de contenidos relativos de In y Al en las capas de InAlN (Tabla 9). Ahora que se sabe que los parámetros reticulares están deformados, mediante la aplicación de la ec. 19 propuesta en el apartado 3.1.3 y usando los datos de la Tabla 10 ha sido posible calcular los valores de composición (x^c con “c” haciendo referencia a “calculado”) que corresponderían a las subcapas de InAlN si estas se consideraran de composición estequiométricas ($\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$). Esos valores calculados de x^c se recopilan en la Tabla 11, junto con los valores experimentales de composición, x^e , con “e” haciendo referencia a “experimental”, considerando de nuevo que las subcapas contienen un 50% de átomos de N, es decir son estequiométricas ($\text{In}_x^e\text{Al}_{1-x}^e\text{N}$). Estos valores corresponden a las medias que aparecen en la Tabla 9 en tantos por uno en vez de considerar el porcentaje que allí aparece, ya que en el caso estequiométrico, la fracción molar de InN (x^e) correspondería a la fracción parcial de In con respecto a Al obtenida por EDX.

Tabla 11

Valores de composición experimentales y calculados considerando la teoría elástica en S1 y S2.

	S1		S2	
	capa inferior	capa superior	capa inferior	capa superior
x^e	0,2880±0,0065	0,1615±0,0071	0,3358±0,0131	0,1636±0,0062
x^c	0,2083	0,1627	0,2111	0,1577

Se observa en la Tabla 11 que no coinciden los valores experimentales y teóricos para las subcapas inferiores de InAlN en ambas muestras, aunque, esto sí ocurre para las superiores. Esta falta de concordancia entre el comportamiento esperado por la teoría elástica y la realidad experimental no es trivial, ya que indica que, con los precedentes

con los que se cuentan en la bibliografía donde todas las capas de InAlN descritas son estequiométricas, se puede concluir que la subcapa inferior de InAlN tiene un comportamiento elástico anómalo si se considera estequiométrica.

Una posible respuesta a esto es hacer uso del concepto de *bowing* de la ley de Vegard, discutido en el apartado de introducción. Sin embargo, este concepto no sólo tiene un carácter artificioso, dado que no hay una explicación física tras ellos, sino que, además, en este caso, la aplicación de los parámetros de *bowing* aleja, aún más, los resultados de composición “calculada” de esta modificación de la teoría elástica de aquellos derivados de los experimentos. De hecho, no sólo x^c en las subcapas inferiores tienden a valores del 0,5 al 2% más bajos de los expuestos en la Tabla 11 (por lo que la discordancia comentada sería aun mayor), sino que además, hace que para las subcapas superiores que sí tienen el comportamiento previsto, ahora se encuentren pequeñas discordancias en el mismo sentido. Por tanto, en el presente trabajo de investigación, siendo fiel a las hipótesis planteadas en un principio, se optó por dar una explicación de las desviaciones de la teoría elástica sin recurrir al, por otra parte muy usado en la literatura, concepto de desviación de la ley de Vegard o *bowing*, dando una respuesta más satisfactoria al comportamiento elástico anómalo presentado por las subcapas inferiores de InAlN y al comportamiento elástico previsto en las subcapas superiores.

Aun así, se puede seguir especulando con que haya habido un error experimental o de cálculo y que las subcapas inferiores sean, ya sea $\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$ o $\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$. Si se comparan los modelos de espesor crítico comentados en anteriores apartados con los resultados recogidos en la Tabla 8, se puede comprobar (Figura 22) que las capas inferiores de InAlN para S1 y S2 han superado ampliamente su espesor crítico (según estos modelos), si se trataran de $\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$. Por ejemplo, considerando el modelo de Fischer *et al.* (F), ec 21, $h_c(x\sim 0,34)^{\circ} 17$ nm, cuando la subcapa en S2 tiene 20 nm; y $h_c(x\sim 0,29)^{\circ} 20$ nm, cuando la subcapa en S1 tiene 12 nm. Esto quiere decir que no es compatible que si las capas consisten en $\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$ su crecimiento haya sido pseudomórfico. Sin embargo, se sabe que las capas de InAlN son todas pseudomórficas al GaN, como se ve en las imágenes HRTEM (Figura 17) y, sobre todo, en HRXRD (Tabla 10).

Sí es verdad en la observación de la Figura 22 que capas de $\text{In}_x^c\text{Al}_{1-x}^c\text{N}$ pudieran crecer pseudomórficas por encima de los espesores que se han medido en las subcapas inferiores; pero tampoco tiene sentido que las medidas de EDX hayan errados para las subcapas inferiores pero no para las superiores, habiéndose realizado para cada muestra

en el mismo microscopio y en la misma sesión de TEM. Así que debe haber otra explicación al comportamiento elástico anómalo de las subcapas que ha quedado patente: haciendo la consideración de InAlN estequiométrico, las capas se comportan como si su porcentaje de InN fuera bastante menor del que realmente es, acercándose al comportamiento que correspondería a una capa cercana a la composición óptima para que ocurra la disposición LM de InAlN sobre GaN, que como se comentó es $x \approx 0,18$.

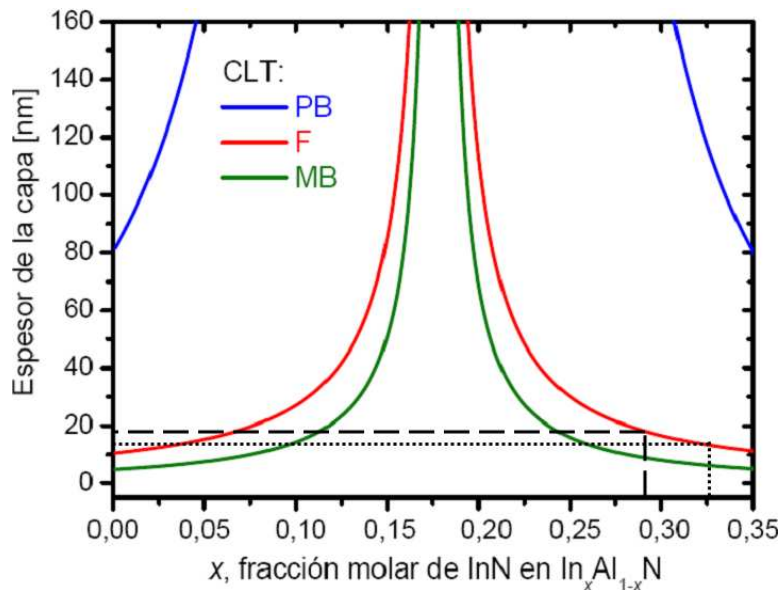


Figura 22. Modelos de CLT. Las líneas rectas (la línea rayada se refiere a S1, la punteada a S2) indican el espesor a partir del cual las capas de InAlN inferiores se relajarían.

El hecho de identificar y describir el fenómeno físico observado mediante TEM y HR-XRD, en este caso, es un paso importante en la investigación de estos materiales que generará conocimiento, ya que arrojará nuevos datos sobre su comportamiento físico bajo determinadas circunstancias y procurará mayor información para los fabricantes de este tipo de láminas y los tecnólogos que hacen uso de ellas. Es necesario ahora llegar a encontrar la causa de este fenómeno, ser capaz de modelarlo para poder predecir sus efectos y, si llegara el caso, encontrar alguna utilidad práctica del mismo.

La explicación que se propone en este trabajo de investigación como causa del comportamiento elástico de las capas inferiores de InAlN, es que dichas subcapas no son estequiométricas respecto a sus contenidos en nitrógeno. Como se ha indicado en el apartado de introducción, los “nitruros duros” conocidos son estequiométricos, es decir, la proporción entre nitrógeno y el otro elemento del grupo III en el compuesto es siempre 1:1, de forma que en una aleación ternaria, por ejemplo, los átomos de N constituirían el 50% de los átomos del cristal. Así, los modelos de espesor crítico

previamente expuestos se diseñaron y han sido aplicados aquí teniendo en mente esta estequiometría del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, por lo que estas capas inferiores, de no ser estequiométricas $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$, podrían tener espesores críticos distintos a los predichos por los modelos clásicos de CLT.

La prueba experimental de la no estequiometría de estas capas enterradas se tiene en los espectros de EELS y de SIMS, técnicas explicadas en el apartado experimental. En la Figura 23 se observa un descenso en la concentración de nitrógeno precisamente en las regiones correspondientes a las posiciones de estas capas inferiores de InAlN . Esta falta de nitrógeno (“y” en $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$) se debe, sin duda, a la disposición de las condiciones y parámetros de crecimiento de las muestras.

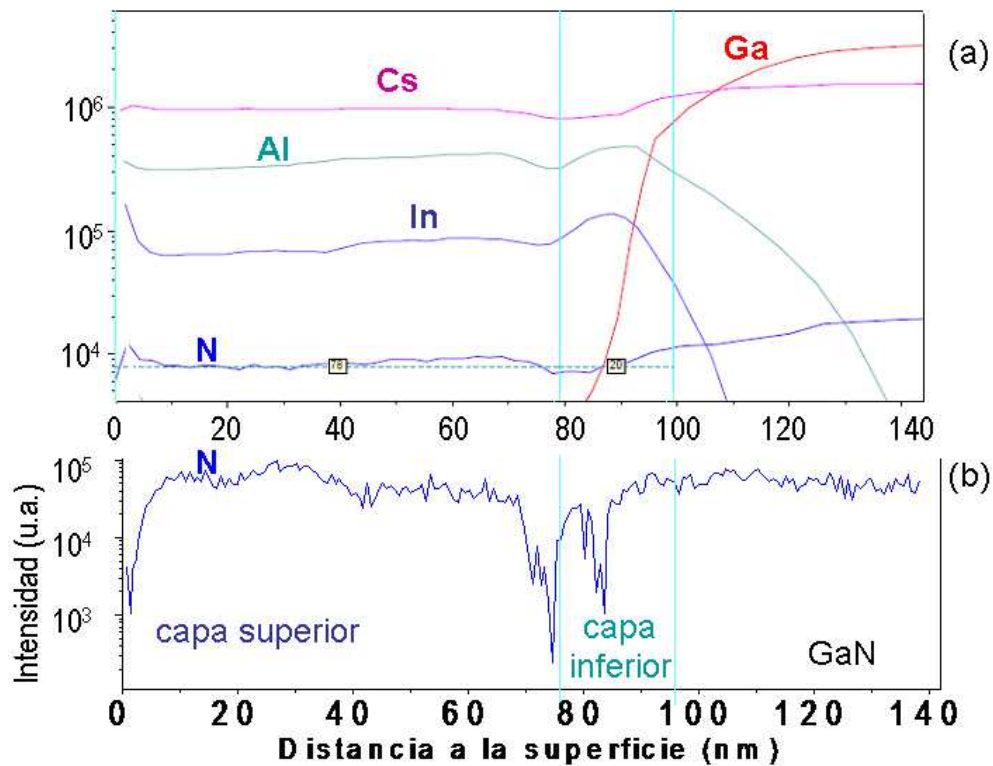
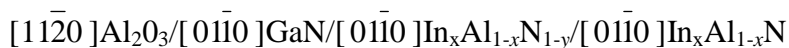
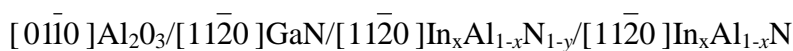
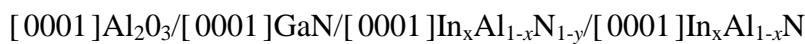


Figura 23. (a) Perfil de profundidad de N, Ga, In y Al en un espectro SIMS; y (b) perfil del contenido de N en espectros de EELS tomados a lo largo de una línea que cruza las capas de la heteroestructura en S1.

Por tanto, a la luz de estos resultados, se puede concluir que las relaciones de orientación cristalina de las heteroestructuras en las muestras S1 y S2 son las siguientes:



En este punto se debería destacar un aspecto: parece realmente sorprendente que las capas subestequiométricas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$ presenten estructuras cristalinas de tan buena

calidad (claramente ejemplificado en las imágenes de las subcapas en la Figura 24, donde se ha podido observar un magnífico contraste asociado a columnas atómicas y ordenamiento de simetría hexagonal, incluso permitiendo mejor visualización que las redes de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$), siendo lo esperable que se dispusieran en forma de volúmenes de material amorfo si es que la falta de N fuese apreciable, que es lo que parece de hecho.

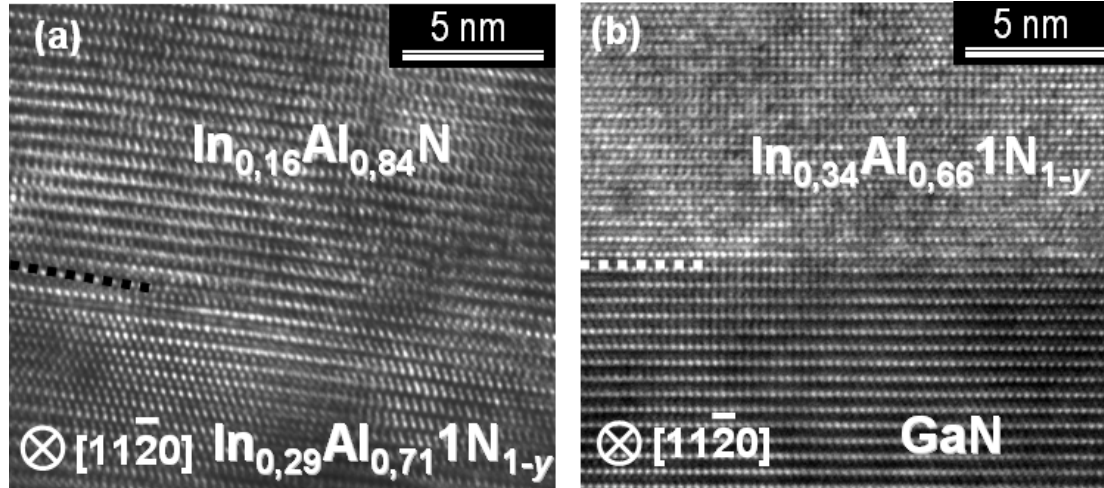


Figura 24. Imágenes HRTEM de las intercara subcapa inferior/subcapa superior en S1(a) y GaN/subcapa inferior en S2(b). Se puede apreciar el perfecto ajuste de las redes cristalinas de GaN e InAlN.

En algún sentido, estos sorprendentes resultados concuerdan con otros recogidos por textos científicos previos acerca de soluciones sólidas no estequiométricas de InN_{1-y} e InN_{1+y} [116] o RN_{1-y} [117] ($R=\text{Ti}$ [118], Nb, V, Mo), donde el aumento en el número de vacantes de N no deteriora la cristalinidad de la estructura, y además produce una contracción de la celda unidad, algo que parece estar en consonancia con el hecho de que capas de InAlN de un supuesto contenido de InN se comporten como unas de menor contenido de InN, a las que corresponde una constante de red menor, ya que el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ debe tener mayores valores a y c a medida que aumenta su fracción molar de InN (x).

Otra apreciación importante respecto a lo observado hasta el momento es que se puede, en este punto, advertir acerca de la necesidad de hacer con sumo cuidado las dos comprobaciones independientes de cálculo de la composición (i) a partir de valores medidos de parámetros reticulares respecto a (ii) medidas directas de composición. Esta doble comprobación fina será la que confirme con total certeza sobre de la naturaleza química y el comportamiento elástico de las capas de InAlN y deja la puerta abierta a pensar que muchas de las composiciones que se encuentran en la bibliografía para capas de InAlN, la mayoría de ellas derivadas de cálculos estructurales asumiendo la teoría

elástica pero sin cotejo empírico directo, podrían ser erróneas. Además, se ha enfatizado anteriormente que incluso siendo las capas estequiométricas, el uso inapropiado de la teoría elástica (sobre todo una mala selección de constantes elásticas para InN y AlN) podría llevar a grandes errores de apreciación (sobreestimaciones o subestimaciones) en los valores de estas composiciones químicas de III-N ternarios y cuaternarios.

Por último, se quiere expresar que el estado de la investigación de la subestequiometría observada, en este momento, se centra en lograr una cuantificación de la falta de nitrógeno (y) por métodos experimentales ajenos a la UCA, lo que implica la búsqueda de socios científicos en otros centros. Esto es así porque los métodos de EELS o SIMS hasta ahora aplicados solo han ofrecido información cualitativa y no ofrecerían información cuantitativa para átomos tan ligeros como el N, a no ser que se planteen nuevos experimentos de gran complicación. También se tiene como objetivo, y se está ya tratando de desarrollar en la UCA, en colaboración con el grupo “*Sistemas Inteligentes y de la Computación*”, un modelo computacional basado en cálculos de dinámica molecular para poder cuantificar el N a partir de los datos experimentales conseguidos a fin de simular el comportamiento mecánico de estas capas subestequiométricas, aunque todavía no se han conseguido grandes avances en este sentido.

3.2.5. Descripción de los defectos estructurales presentes.

Ambas muestras, S1 y S2, a pesar de la existencia de la subcapa inferior, presentan una calidad cristalina en el InAlN superior a las registradas en la literatura [14,24-29]. Los diagramas de SAED mostrados en la Figura 25 para preparaciones XTEM de las dos muestras indican pseudomorficidad (como, por otra parte, queda patente por los resultados anteriores) ya que los puntos asociados a las redes del InAlN y del GaN en la dirección del parámetro a están alineados. Esto es una confirmación mediante ED de lo que se observó en imágenes de HRTEM y con la técnica de RSM. En cambio, debido al pequeño espesor de la subcapa inferior (poco volumen relativo en el total de la difracción asociada al material que se selecciona en la apertura de SAED), solo son apreciables puntos de difracción de la capa de InAlN superior. Por otra parte, el hecho de que no se hayan localizado dislocaciones de desajuste (*misfit dislocations*, MD) en las intercaras de las distintas capas (Figura 24) es otro claro indicativo de la pseudomorficidad expresada.

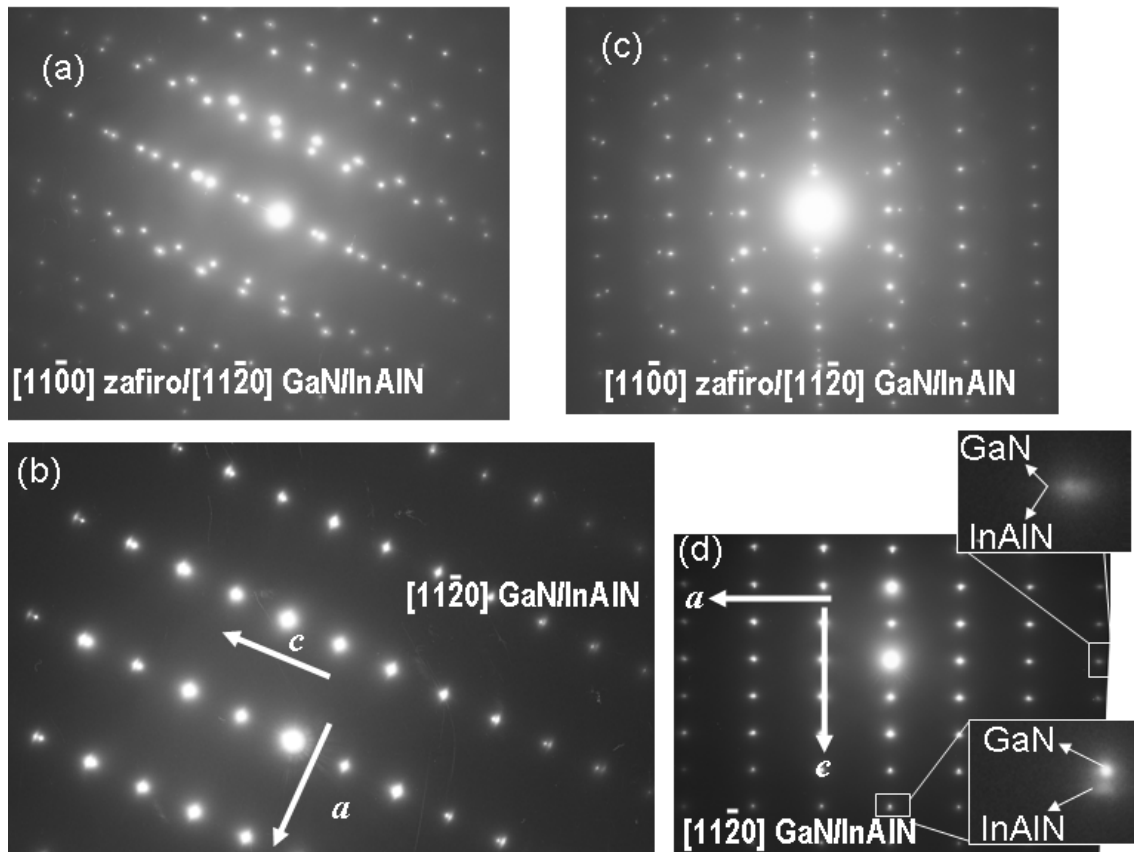


Figura 25. Diagramas de SAED de regiones con y sin zafiro para muestras S1 (a y b) y S2 (c y d). En la dirección a recíproca los puntos de GaN e InAlN se solapan, lo que demuestra el crecimiento pseudomórfico, algo que no ocurre en la dirección c recíproca.

En la Figura 26 se muestra el diagrama de SAED y una imagen de HRTEM de una preparación PVTEM para la muestra S2 tomadas en el eje de zona [0001] del nitruro. Dado que las reflexiones lejanas en la difracción SAED son simétricas y redondeadas, sin presentar formas alargadas o arqueadas, se deduce alta uniformidad composicional, sin separación de fases [46], como también queda patente en la imagen HRTEM, en la que se observa una extensión de la muestra de cientos de nanómetros con contraste homogéneo y columnas atómicas de un cristal hexagonal de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ perfectamente enfocado. Esto también se comprueba en las imágenes de preparaciones XTEM (Figuras 15 y 16), por ejemplo, en la que sólo se ven unos leves y finos contrastes no periódicos a lo largo de la capa, por lo que se descarta la segregación de fase pronunciada, aunque todavía no es descartable que ocurran efectos de *ordering* atómico y de modulación de composición muy fina. Se debe recordar aquí que las tomas de EDX en las distintas capas de InAlN para tamaños nanométricos de sonda o de ventana barrida por la sonda nunca ofrecieron datos dispersos de la composición cuantificada por encima del error de la técnica (en torno al 2%), lo que constituye otra prueba irrefutable de que no hay una

segregación o modulación de fases evidente a la escala dimensional que hasta ahora se ha dado en InAlN o InGaN.

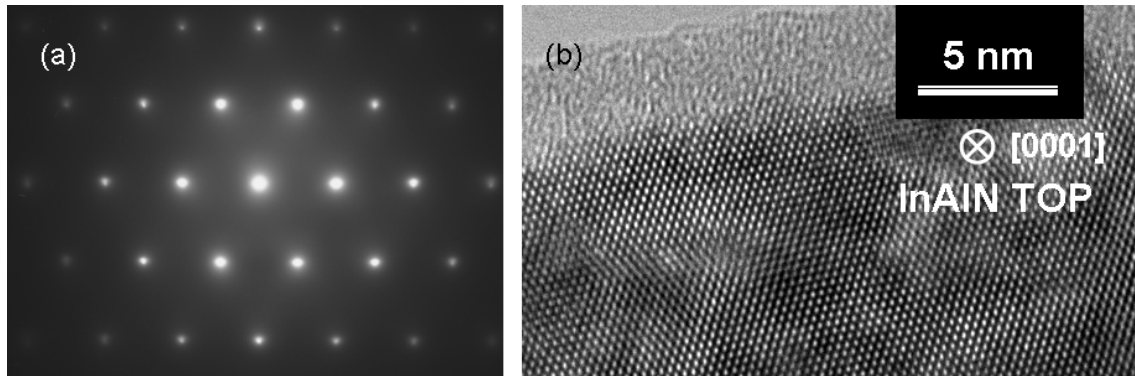


Figura 26. Diagrama de SAED (a) e imagen HRTEM (b) de una preparación PVTEM para S2.

Sin embargo, es muy interesante hacer mención al estudio de las dislocaciones de propagación (*threading dislocations*, TD) en estas capas de III-N, ya que revela un comportamiento de nuevo inesperado para el InAlN: las TDs no se propagan más allá de la intercara entre las dos subcapas de InAlN. En la Figura 27 se recogen imágenes DC-2B-TEM en modos BF, DF y WB para distintas orientaciones y en ninguna de ellas se puede observar TDs que entren en la capa superior de InAlN. Este bloqueo no es esperable entre redes coherentes, y, en principio, las TDs deberían cruzar y llegar hasta la superficie de la heteroestructura. Una posible explicación al comportamiento como filtro de TD de la intercara entre ambas subcapas de InAlN, es que, teniendo en cuenta la evidente subestequiometría de la subcapa inferior, se formen en esta *clusters* de vacantes de modo que actúen como “bloqueadores” de las TDs, aunque esta hipótesis está por confirmar y es todavía arriesgado hacer conclusiones con los datos disponibles.

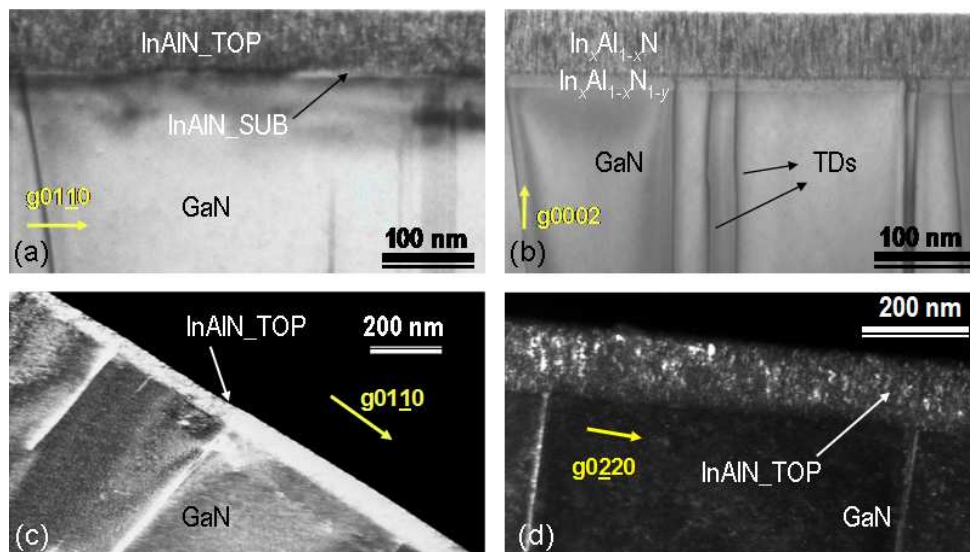


Figura 27. Imágenes DC-2B-XTEM: (a) de S1 en condición BF formada con la reflexión $g = [01\bar{1}0]$; (b) de S2 en condición BF con $g = [0002]$; (c) de S1 en DF $g = [01\bar{1}0]$; (d) de S2 en WB con $g = [02\bar{2}0]$.

3.3. Proceso óptimo de heteroestructuras LM-InAlN/AlN/GaN (muestra S3).

El trabajo de caracterización presentado fue fundamental para lograr la optimización del proceso de crecimiento de este material, como demuestra el que se efectuara la fabricación de una nueva heteroestructura, de la que posteriormente también se realizó un estudio completo (muestra S3), que se trata en el presente capítulo.

3.3.1. Crecimiento de la muestra.

La estructura por capas del nuevo material se recoge en la Figura 28. Se añadió una capa muy delgada de AlN que más que amortiguar el desajuste reticular entre la capa GaN y la epicapa (pseudomórfica), sirve para estabilizar la superficie de crecimiento del InAlN, lo que constituye un método muy común en los procesos de crecimientos epitaxiales de aleaciones III-N. De este modo, las relaciones de orientación para esta heteroestructura son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3/[0001]\text{GaN}/[0001]\text{AlN}/[0001]\text{InAlN}$ para la dirección perpendicular al plano de crecimiento (ya que, al igual que en las muestras S1 y S2, la muestra S3 está crecida en la dirección del parámetro c) y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[11\bar{2}0]\text{GaN}/[11\bar{2}0]\text{InAlN}$ para la dirección paralela al plano basal.

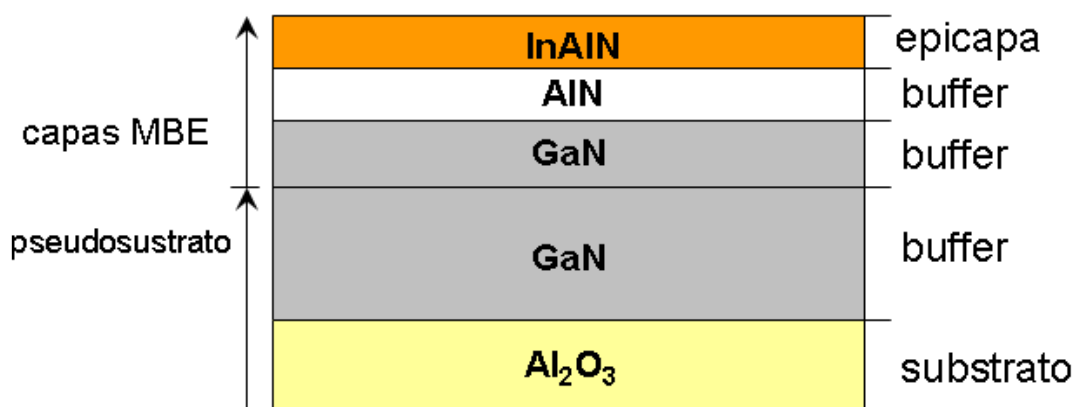


Figura 28. Heteroestructura de la muestra S3 crecida mediante el proceso optimizado.

Las condiciones de crecimiento mediante RF-PAMBE en este nuevo caso son: temperatura 420°C, y, a diferencia de lo aplicado para S1 y S2, una velocidad de crecimiento de InAlN de 100 nm/h. De esta forma, la epicapa de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tiene un espesor final de ~50 nm, ya que se creció durante 1800 s, y usando presiones equivalentes de los haces (BEP): $0,59 \cdot 10^{-10}$ Pa para el Al y $0,90 \cdot 10^{-10}$ Pa para el In*.

* Entre la fabricación de las muestras S1 y S2 y la muestra S3 la maquinaria de MBE pasó por un proceso de mantenimiento, por lo que las BEP de S3 sólo son comparable a las de S1 y S2 en un 20%.

3.3.2. Caracterización, estudio de defectos y discusión.

La caracterización para la muestra S3 mediante TEM y difracción de rayos X es análoga a la realizada para las muestras S1 y S2, de modo que en este apartado se mostrará brevemente el estudio comparativo mediante ambas técnicas para el material optimizado.

En la Figura 29 se recoge la caracterización por difracción de rayos X de la muestra S3. Los diagramas de XRD para reflexiones cercanas (0004) y lejanas (0006) muestran un solo pico para el InAlN, lo que demuestra que el compuesto ternario está constituido por una sola capa monocristalina (*single-layered*). Además, el mapa del espacio recíproco prueba que dicha capa es pseudomórfica al GaN y da unos valores de parámetros reticulares tensados para el InAlN de $a = 3,1889 \text{ \AA}$ y $c = 5,1104 \text{ \AA}$, teniendo por tanto el a del GaN un valor idéntico. Con estos valores y aplicando la ec. 19, $x^c = 0,18$.

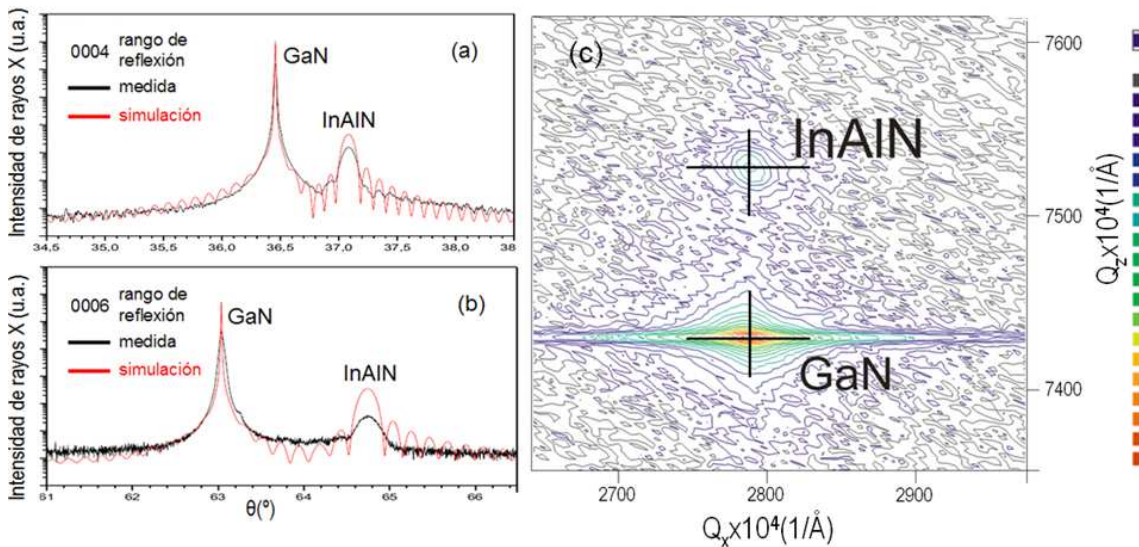


Figura 29. Diagramas de (a) XRD y (b)HR-XRD, y RSM (c) para la muestra S3.

El análisis estadístico de EDX, del que se puede ver un espectro representativo en la Figura 30, indica que se ha logrado el crecimiento de la capa de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con una composición de $x^e = 0,1802$, que es prácticamente el valor x^c calculado, en base a la ley de Vegard y los parámetros reticulares y constantes elásticas del InN y AlN propuestos en este trabajo (0,1801, como ya se indicó en el apartado 1.2.4).

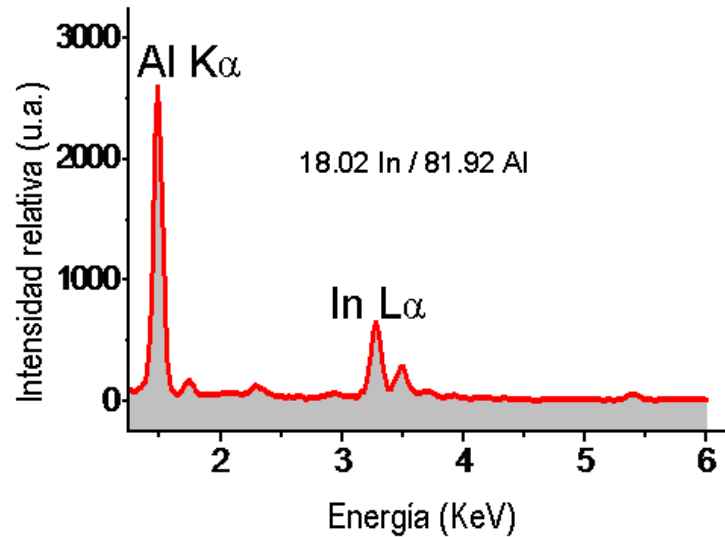


Figura 30. Espectro y resultado de estadística EDX de la capa de InAlN.

A pesar de que $x^e = x^c$ es una prueba fundamental de que la estructura de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ es estequiométrica y se comporta elásticamente como es esperado para un material de alta calidad cristalina ($R^S(x) = R^B(x)$), a continuación se demuestra por análisis complementarios que las capas tienen un 50% de N y están libres de defectos.

En la imagen HRTEM para una preparación XTEM de la muestra (Figura 31, (a)) se puede apreciar que el InAlN está ajustado a la red de GaN, y que no hay MDs en la intercara. Del mismo modo, en la imagen de campo brillante (Figura 31, (b)) se puede observar que las TDs en el GaN no se propagan por el InAlN y se bloquean en el AlN.

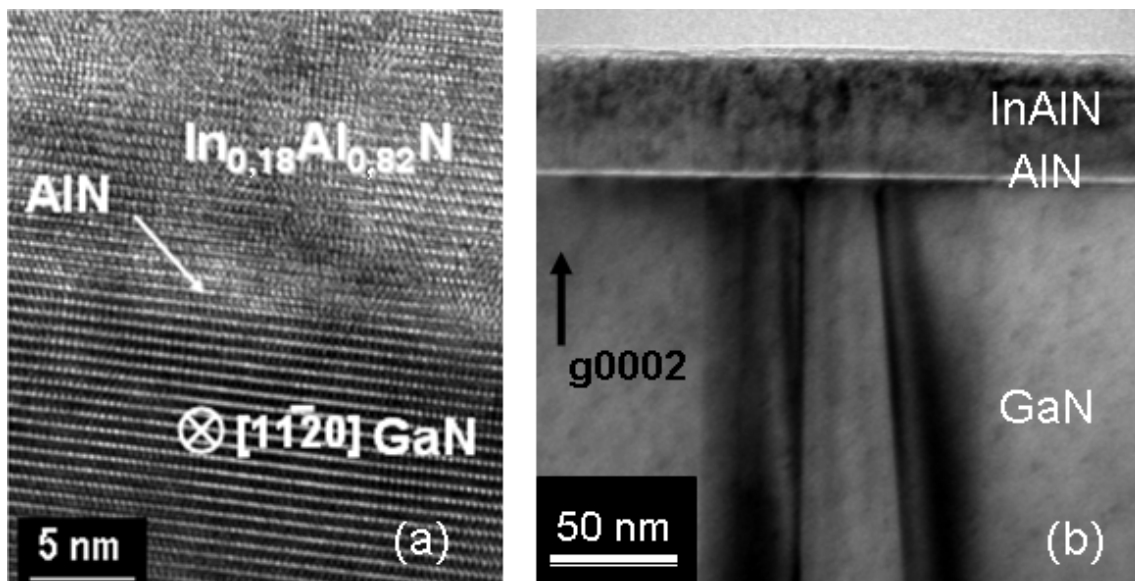


Figura 31. (a) HRTEM de sección transversal de preparación XTEM de S3; (b) imagen DC-BF de la misma preparación.

En la Figura 32 se muestra el perfil de profundidad de elementos en el espectro SIMS para la muestra S3, donde se demuestra claramente el carácter estequiométrico, por tanto, en este caso se ha logrado el crecimiento de un material que ajusta su comportamiento elástico al ya establecido. Se comprueba, por consiguiente, que no se puede dar por supuesta la estequiometría de nitruros novedosos crecidos hasta tener una medida experimental. Este es un complemento necesario para poder afirmar la calidad del material, ya que, como se vio en el caso de las muestras S1 y S2, el cristal puede ser de alta calidad, pero no estequiométrico, con lo que eso conlleva.

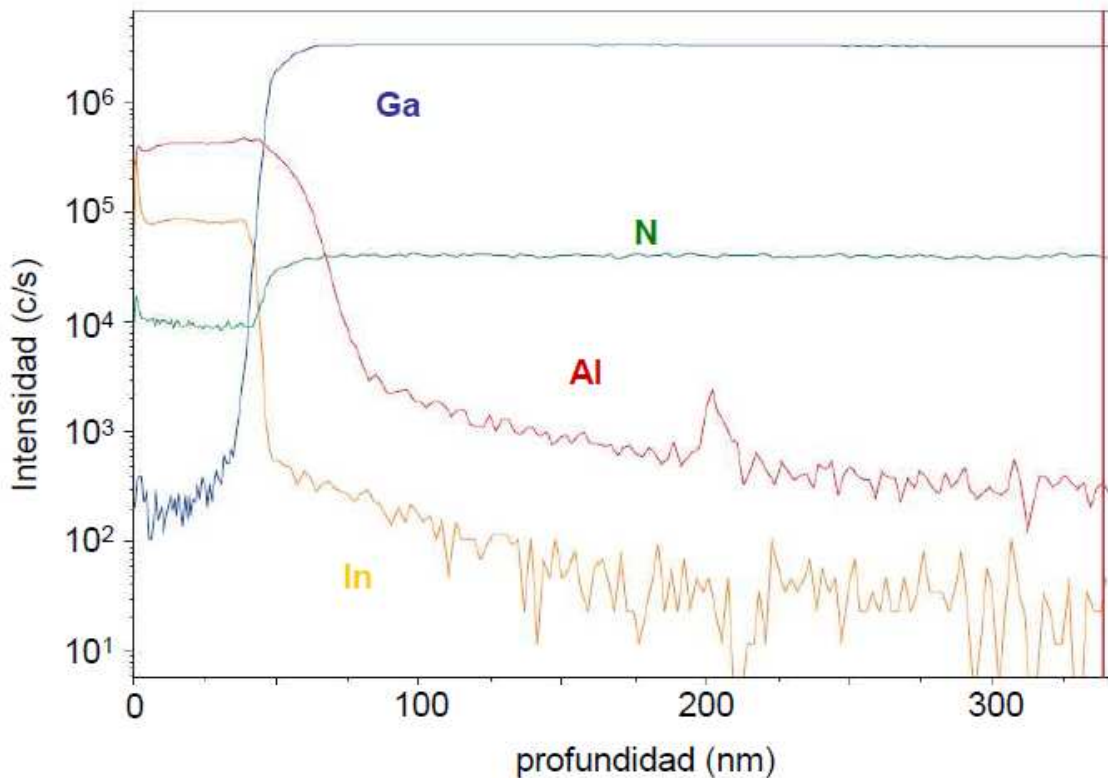


Figura 32. Perfil de profundidad SIMS de los distintos componentes de la epicapa en la heteroestructura.

Por otro lado, las imágenes de HAADF (Figura 33, (a)) muestran que la epicapa de esta heteroestructura no presenta segregación de fases, es homogénea y no tiene defectos estructurales extendidos. Además, en imágenes de HRTEM de una preparación PVTEM de S3 (Figura 33 (b)) no se detectan estructuras de composición segregada, como, por ejemplo, en forma de panal de abeja (*honeycomb*) [14] o como otras expresiones de PS encontradas con anterioridad por otros autores [119].

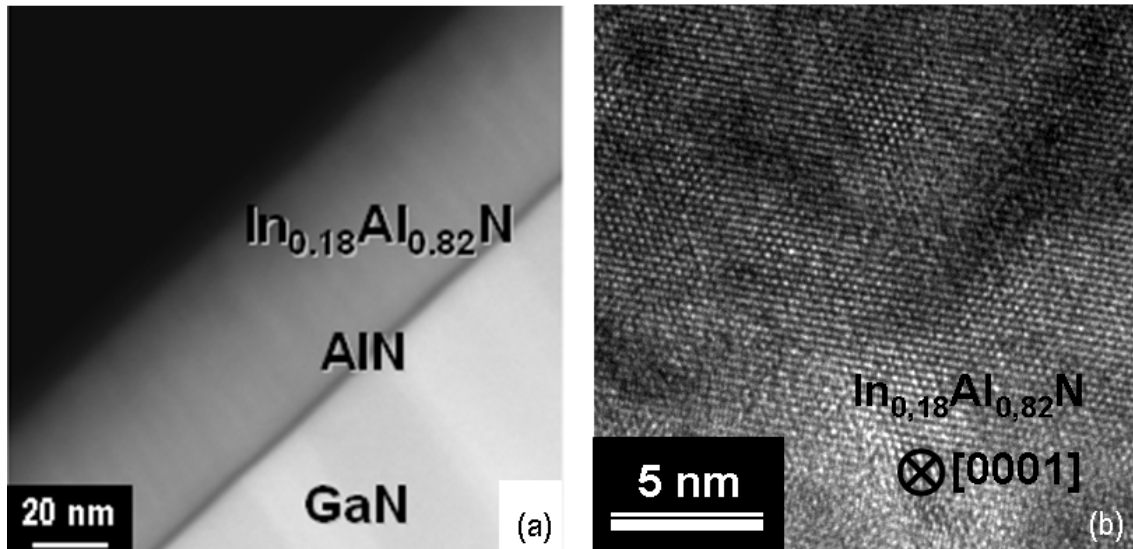


Figura 33. Micrografías de (a) HAADF para una preparación XTEM y (b) de HRTEM para una preparación PVTEM de la muestra S3.

Todo esto indica que la ingeniería de este material ha tenido éxito, lográndose un proceso óptimo de crecimiento que lleva a obtener una estructura cristalina LM- $\text{In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ de una calidad sin precedentes entre las reportadas en la literatura científica hasta la fecha. Concretamente, durante la fabricación de InAlN mediante RF-PAMBE, la temperatura de crecimiento es uno de los factores más influyentes, y las bajas temperaturas usadas para las tres muestras S1, S2 y S3 es un factor determinante en las buenas calidades obtenidas. En este trabajo queda patente, al comparar los resultados asociados a las muestras S1 y S2 con los de la S3, que, como se muestra en éste y el anterior capítulo, presentan muchos menos defectos que anteriores crecimientos reportados en la bibliografía, y que la capa de InAlN de S3 es la más perfecta. No cabe duda por tanto que la razón entre las presiones parciales de haz para los distintos precursores, así como la velocidad de crecimiento, son factores a tener en cuenta. El crecimiento de mayor calidad (en S3) se obtuvo para valores menores de $\text{BEP}_{\text{In}}/\text{BEP}_{\text{Al}}$ y de velocidad de crecimiento. Estas condiciones que permiten un mayor control en el depósito atómico, aunque más lento, combinado con el uso de una capa amortiguadora de AlN, que al tener una temperatura de fusión mayor que el GaN hace a la superficie de crecimiento más estable, es lo que ha determinado que se obtenga el mejor control de la composición ($x=0,18$) y la mejor calidad de homogeneidad estructural (monofásica) y composicional (sin PS) en el InGaN de la muestra S3; que era el objetivo buscado desde el principio y que se buscaba con las hipótesis establecidas. Un dato que habla de que estas capas de InAlN pueden tener aplicaciones

en dispositivos HEMTS es que para LM-InAlN/AlN/GaN se consiguen resistencias por cuadrado en la capa de barrera (InAlN) de $R_s = 3810 \Omega/\square$; y usando heteroestructuras LM-InAlN/AlN/GaN/AlN/GaN crecidas del mismo modo la movilidad electrónica llega a ser $\mu_e = 570 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [120].

Por último decir que se está planificando en estos momentos el estudio de heteroestructuras LM- InAlGaIn/AlN/GaN/AlN/GaN e InAlGaIn/AlN/GaN que están demostrando movilidades aún mayores [121].

4. CONCLUSIONES.

De acuerdo a las hipótesis iniciales, y con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se llega a las siguientes conclusiones:

- Se ha logrado la fabricación de heteroestructuras LM-InAlN/(AlN)/GaN de la mejor calidad: capas de InAlN pseudomórficas y, por tanto, relajadas de tensiones, ajustadas a la red del GaN para un material ternario hexagonal monofásico de composición homogénea con una fracción molar de In del 18%.
- La técnica MBE, concretamente, la variante a ésta, RF-PAMBE, se confirma como la que permite un mayor control en las condiciones de fabricación, que, a la luz del trabajo expuesto, determinan el alto grado de monocristalinidad de las capas de InAlN.
- Las técnicas de caracterización basadas en haces electrónicos demuestran aquí ser muy apropiadas para el estudio de materiales como el InAlN, aportando información muy valiosa para su ingeniería.
- Dada la concordancia entre los resultados de composición, medidos experimentales y calculados haciendo uso de la teoría elástica, se comprueba la bondad del grupo de valores de constantes elásticas individuales de los compuestos GaN, AlN e InN propuestas, basadas en cálculos estadísticos, y siendo la propuesta de las constantes C_{ij} del AlN una novedad hasta la fecha, fruto de este trabajo científico.
- Se ha podido explicar el comportamiento elástico del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, aplicando la ley de Vegard a las constantes elásticas y reticulares de sus componentes binarios, sin recurrir al concepto de *bowing*, que se considera un artificio para ajustar las constantes elásticas de compuestos ternarios con un crecimiento de

calidad insuficiente al comportamiento elástico que debieran tener estos materiales si fueran de alta calidad cristalina.

- En el estado del arte actual para el crecimiento de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, siendo todavía el grado de control de dicho crecimiento no tan alto como en el caso de otros materiales similares, aspectos tales como la estequiometría del cristal no debieran darse por supuestos a la hora de avalar la alta calidad cristalina del mismo, por lo que es muy recomendable acompañar los estudios de estos compuestos de pruebas experimentales que la demuestren.

Por tanto, se concluye que, por una parte, el diseño de este material ha tenido éxito, lográndose un proceso óptimo de crecimiento que lleva a obtener uno de las mejores estructuras cristalinas $\text{LM-In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N/GaN}$ reportadas en la literatura hasta la fecha, y también que el trabajo de caracterización mediante técnicas basadas en haces de electrones ha sido una pieza clave en la ingeniería de este material (que engloba todo el proceso de crecimiento optimizado y caracterización de una heteroestructura cristalina) tal que se revele como un material útil para la implementación de dispositivos para aplicaciones de fotónica, optoelectrónica y electrónica de alta frecuencia.

5. INFORME DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.

5.1. Descripción de la actividad realizada.

Durante el período de investigación, el autor de este trabajo recibió formación en técnicas de caracterización de materiales, en particular, técnicas de TEM aplicadas a semiconductores III-N. De modo más detallado:

Preparación de muestras semiconductoras por TEM.

Objetivos de la actividad.

La preparación de muestras semiconductoras tiene como objetivo obtener la electrón-transparencia de las muestras, de modo que sea posible estudiar su estructura y composición en un microscopio TEM. Este es un proceso laborioso, meticuloso y delicado, ya que ocupa gran parte del proceso de análisis, debido a que los procesos de desbaste mecánico y adelgazamiento iónico requieren de destrezas personales y amplios períodos de tiempo. Especialmente en el caso de muestras con sustratos duros y frágiles, como el zafiro, el proceso es muy susceptible de producir la rotura y, por tanto, la pérdida de la muestra, ya que se tienen que llegar a espesores micrométricos con muchos pasos de este proceso automatizados, con lo que es difícil el control directo sobre ellos.

Grado y calidad de su participación.

Durante el período de investigación, el autor de este trabajo logró con éxito preparaciones electrón-transparentes en distintas configuraciones de 5 muestras de prueba de sustrato de Si; 2 de muestras de sustrato de InP y 11 de sustrato de zafiro (estas últimas se presenta en este trabajo).

Por supuesto, como toda actividad investigadora, la preparación de muestras para TEM no está exenta de fracaso; al contrario, es una labor en la que el porcentaje de fracturas suele ser alto. En el caso del autor de este trabajo, dicho porcentaje se ha mantenido en la media de lo que se espera en una primera toma de contacto con estas metodologías.

Las destrezas adquiridas serán fundamentales para el desarrollo de la futura actividad investigadora del autor de este trabajo, ya que el enfoque de la tesis doctoral que

pretende iniciar tendrá posiblemente como base el estudio de semiconductores III-N mediante técnicas basadas en haces de electrones.

Aprendizaje alcanzado.

Durante el desarrollo de la actividad científica, el autor de este trabajo ha aprendido a manejar satisfactoriamente el instrumental y el equipamiento dedicados a esta parte de la microscopía electrónica de transmisión, de los que dispone el grupo de investigación al que está asociado. Este equipamiento está ubicada en los SCCYT de la Facultad de Ciencias de la UCA, y comprende: herramientas de corte, lijadoras/pulidoras automáticas, portamuestras de precisión, medidores micrométricos, cortadora ultrasónica, dispositivos para adelgazamiento concavo-convexo, maquinaria de adelgazamiento iónico y sistema de pulido de precisión mediante iones.

Uso de técnicas TEM

Objetivos de la actividad.

La obtención e interpretación de imágenes, diagramas de difracción y espectros de diversos tipos, de los materiales semiconductores mediante microscopía electrónica de transmisión es el modo de caracterizar estos materiales que emplea una parte del grupo de investigación al que está asociado el autor de este trabajo. Comprender y manejar los microscopios electrónicos que hacen posibles estos experimentos es un objetivo claro en la actividad científica diaria del autor de la presente memoria de máster.

Grado y calidad de su participación.

La información gráfica presentada en esta memoria de máster muestran la destreza obtenida por el autor de esta memoria de máster en el manejo de microscopios electrónicos de transmisión. De nuevo, esta actividad tampoco está exenta de fracasos, aunque a lo largo del periodo de investigación, el autor de este trabajo ha logrado adquirir cierta autonomía en el uso de esta maquinaria.

Aprendizaje alcanzado.

El autor de este trabajo asistió a un gran número de sesiones de microscopía, desarrollada por técnicos y por doctores, en las que aprendió a dominar el alineamiento de haz y la corrección de aberraciones de los distintos microscopios electrónicos de transmisión de los que ha hecho uso para obtener los resultados presentados en este trabajo. También fue entrenado en CTEM y PD, así como en las distintas técnicas de las que se ha hecho uso en el trabajo de investigación (EDX, HAADF, EELS...). Por otra

parte, el proceso que va desde tomar un registro en el microscopio TEM hasta la obtención de ficheros digitales en los que se presente un resultado útil, no es inmediato, y requiere aprender el uso de metodología de revelado químico de películas fotográficas y el uso de escáneres y programas de tratamiento de imagen.

El trabajo de investigación a lo largo del período del máster desarrollado por el autor de esta memoria, en estrecha colaboración con investigadores asociados al grupo de investigación de excelencia de la Junta de Andalucía denominado Ciencia e Ingeniería de Materiales (TEP 0120) de la Universidad de Cádiz, ha dado como fruto, por el momento, 3 comunicaciones presentadas en congresos internacionales:

1. Autores: F.M. Morales, J.M. Manuel, J.G. Lozano, D. Gonzalez, R. Garcia, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam y O. Ambacher.
Título: Structural characterization of high-quality single-phase InAlN layers lattice-matched to GaN.
Tipo de presentación: póster.
Congreso: European Material Research Society (E-MRS) 2009 Spring Meeting.
Lugar de celebración: Estrasburgo, Francia.
2. Autores: J.M. Manuel, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, y O. Ambacher.
Título: Thin Films of InAlN ternary alloys pseudomorphically Grown on GaN/Sapphire.
Tipo de presentación: charla.
Congreso: XXIV Congreso Conjunto de la Sociedad Española de Microscopía y la Sociedad Portuguesa de Microscopía.
Lugar de celebración: Segovia, España.
3. Autores: J.M. Manuel, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, y O. Ambacher.
Título: InAlN nanolayers lattice-matched to GaN for photonic uses.
Tipo de presentación: charla.
Congreso: International Commission for Optics (ICO)-Photonics 2009
Lugar de celebración: Delfos, Grecia.

También están previstas, a continuación de la defensa del máster, otras dos publicaciones científicas en revistas internacionales de gran impacto que acaban de ser enviadas.

5.2. Informe del tutor.

TUTOR/A: Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez.

Conozco al candidato a título de máster, autor de la presente memoria, desde 2008, año en el que se introdujo en nuestro grupo de investigación “Ciencia en Ingeniería de los Materiales” (CIM) de la UCA. En esta fase, he actuado como tutor y supervisor de su trabajo de máster y he podido conocer sus capacidades como estudiante egresado de los estudios universitarios de Física, muy adecuados para la labor que ha tenido que desarrollar. Hemos trabajado juntos en el laboratorio y cooperado en nuestros objetivos. Además, he compartido con él la co-autoría de todas sus aportaciones científicas, en el que éste ha contribuido enormemente a las partes de introducción, discusión, conclusiones y trabajo experimental (con especial énfasis en el trabajo de microscopía electrónica de transmisión). Todos estos trabajos están íntimamente relacionados con su trabajo de máster. En algunos momentos ha tenido que compaginar su labor científica con sus estudios teóricos de máster, y visitas a congresos científicos y cursos de formación, demostrando una gran tenacidad a la hora de llevar a cabo con éxito varias actividades en paralelo. Con respecto a su personalidad, posee una gran calidad humana, es sociable, abnegado y solidario, y ha demostrado gran capacidad de trabajar con gran intensidad ya sea de forma individual o en el marco de un grupo de compañeros, siguiendo y alcanzando objetivos para los que ha necesitado formarse.

Considero que el potencial del candidato en el campo de investigación de los semiconductores es excelente. José Manuel Manuel Delgado es capaz de trabajar bajo un ambiente de gran presión y ha demostrado buena relación científica y personal con otros científicos de su grupo y de grupos externos nacionales e internacionales. El candidato ha completado y resuelto todas las tareas y objetivos que les fueron encomendados en diferentes áreas académicas. Considero por ello que posee grandes aptitudes en el liderazgo científico y en el ámbito académico y es un investigador motivado con gran dedicación a la organización y la consecución de objetivos de trabajo.

Se puede concluir que al realizar su trabajo de máster ya ha contribuido a la mejora de (i) su nivel y el nivel del grupo CIM en el campo del crecimiento heteroepitaxial de semiconductores y (ii) el nivel del Instituto IAF alemán en el control de las propiedades estructurales de heteroepitaxias LM-InAlN/GaN mediante técnicas de haces de electrones.

Consulta Valoración (de 1 a 5):

¿Cree que a las empresas y/o entidades en que se han desarrollado las prácticas les parece adecuado el nivel de preparación inicial de los alumnos al empezar?

5.

¿Están las empresas y/o entidades satisfechas con la actividad realizada por los alumnos y el rendimiento obtenido en las prácticas?

5.

¿Las empresas y/o entidades ha percibido que la gestión de estas prácticas ha sido eficiente? (Aspectos tales como asignación de alumnos, documentación, evaluación, etc.)

5.

¿Qué valoración, en general, cree que darían las empresas y/o entidades a la actividad de prácticas del Máster?

5.

6. REFERENCIAS.

-
- [1] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn y P. M. Baldo, *J. Appl. Phys.*, 75, 3446-3455 (1994).
 - [2] F.A. Ponce, *MRS Bulletin*, 51, Febrero (1997).
 - [3] E.S. Hellman y D. N. E. Buchanan, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3, 11 (1998).
 - [4] Q. Guo y A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 33, 2453 (1994).
 - [5] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harma, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. B*, 234, 787 (2002).
 - [6] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10, 1237 (1992).
 - [7] H.X. Jiang, G. Brown, y J.Y. Lin, *J.Appl.Phys.Lett.*, 69,6701, (1996).
 - [8] M. Ferhat y F. Bechstedt, *Phys.Rev.B*, 65, 075213 (2002).
 - [9] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni y P. Yang, *Nature Materials*, 6, 951 (2007).
 - [10] Z. Liliental-Weber, D. N. Zakharov, K. M. Yu, J. W. Ager, III, W. Walukiewicz, E. E. Haller, H. Lu y W. J. Schaff, *J. Electron Microsc. 54*, 243 (2005).
 - [11] J. Racko, R. Granzner, F. Schwierz, J. Breza, D. Donoval, O. Kucera, y P. Pintes, *J.Appl.Phys.*, 103, 073715 (2008).
 - [12] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, y P. G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 237 (1999).
 - [13] K. Bejtka, P.R. Edwards, R.W. Martin, S. Fernández-Garrido y E. Calleja, *J. Appl. Phys.*, 104, 073537 (2008).
 - [14] L. Zhou, D. J. Smith y M. R. McCartney, *Appl.Phys.Lett.*, 90,081917 (2007).
 - [15] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki y N. T. Pelekanos, *Phys. Stat. Sol.*, (A) 203, No. 1, 102–105 (2006).
 - [16] R.E. Jones, R. Broesler, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, W. Walukiewicz, X. Chen, W.J.Schaff, *J. Appl. Phys.*, 12, 104, 2008.
 - [17] K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, I.M. Watson, R.W. Martin y K.P. O'Donnell , *Phys. Rev. Lett.*, 97, 085501 (2006).
 - [18] V. M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert y K. H. Ploog, *Phys.Rev. B*, 78, 035311 (2008).
 - [19] R. Butté, J.F. Carlin, E. Feltn, M. Gonschorek, S. Nicolay, G. Christmann, D. Simeonov, A. Castiglia, J. Dorsaz, H.J. Buehlmann, S. Christopoulos, G. Baldassarri, H. von Högersthal, A.J. D. Grundy, M. Mosca, C. Pinquier, M. A. P y, F. Demangeot, J. Frandon, P. G. Lagoudakis, J.J. Baumberg, y N. Grandjean, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 6328 (2007).
 - [20] T. Matsuoka , *Appl. Phys. Lett.*, 71, 105 (1997).
 - [21] S. Schmolt, T. Siegrist, A. M. Sargent, J. Manfra, and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 021922 (2007).
 - [22] S. Fernández-Garrido, Ž. Gačević, and E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 191907 (2008).
 - [23] S. Yamaguchi, R. Izaki, N. Kaiwa, S. Sugimura y A. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* 84, 5344 (2004).
 - [24] D. S. Katzer, D.F. Strom, S.C. Binari, B.V. Shanabrook, A.Torabi, L. Zhou y D.J. Smith, *J. Vac.Sci. Technol. B*, 3, 23 (2005).

-
- [25] K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, S. Pereira, I.M. Watson, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, *J. of Crystal Growth*, 310, 4058-4064 (2008).
- [26] T. Ive, O. Brandt, X. Kong, A. Trampert, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B*, 78, 035311 (2008).
- [27] S.L. Sahonta, G. P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, J. Kioseoglou, A. Adikimenakis, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 021913 (2009).
- [28] T. Kehagias, G. P. Dimitrakopoulos, J. Kioseoglou, H. Kirmse, C. Giesen, M. Heuken, A. Georgakilas, W. Neumann, Th. Karakostas y P. Komninou, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 071905 (2009).
- [29] L. Zhou, D.A. Cullen, D.J. Smith, M.R. McCartney, A. Mouti, M. Gonschorek, E. Feltin, J.F. Carlin y N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 121909 (2009).
- [30] L. Vegard, *Z Phys*, 5, 17 (1921).
- [31] V. Darakchieva, M. Beckers, L. Hultman, M. Xie, B. Monemar, J.F. Carlin y N. Grandjean, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 1–4 DOI 10.1002 (2008)
- [32] B.T. Liou, S.H. Chen y Y.K. Kuo, *Appl. Phys. A*, 81, 651 (2005).
- [33] R.W. Keyes, *J Appl Phys*, 33, 3371 (1962).
- [34] S.Adachi, In: *Properties of Aluminum Gallium Arsenide*, Short Run Press Ltd, Exeter, UK, 17 (1993).
- [35] L. De Caro, C. Giannini, L. Tapfer, *J. Appl Phys*, 79, 4101 (1996).
- [36] S.P. Lepkowski, J.A. Majewski. *Solid State Commun*, 131, 763, (2004).
- [37] S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell, R.W. Martin, M.E. White, E. Alves, A.D. Sequeira, N. Franco, *Mat Sci. Eng B*, 93, 163, (2002).
- [38] F.C. Frank, J.H. V.D. Merwe, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 198, 205 (1949).
- [39] J.W. Matthews, A.E. Blakelee, *J. Cryst. Growth*, 32, 265 (1976).
- [40] R. People, J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 322 (1985), erratum *Appl. Phys. Lett.*, 49, 229 (1986).
- [41] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 73, 2712 (1994).
- [42] J.G. Lozano, Tesis Doctoral “Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos”, (cap. V, sección 7) (2008).
- [43] A. Tabata, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller y F. Berchstedt, *Appl. Phys. Lett.* 80, 769 (2002).
- [44] M. K. Behbehani, E. L. Piner, S. X. Liu, N. A. El-Masry y S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2202 (1999).
- [45] P. Ruterana, G. Nouet, W. V. der Stricht, I. Moerman, y L. Considine, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1742 (1998).
- [46] F.Y. Meng, M. Rao, N. Newman y S. Mahajan, *Acta Materialia*, 56, 5552 (2008).
- [47] F.Y. Meng, M. Rao, N. Newman, R. Carpenter y S. Mahajan, *Acta Materialia* 56,4036 (2008).
- [48] A.Y.Cho, *J. Cryst. Growth*, 202, 1 (1999).
- [49] MBE products of PICO GIGA: <http://www.picogiga.com/marketsframe.html>.
- [50] J. Franklin, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, 1645 (2000).
- [51] J. Goldstein, J. Costley, G. Lorimer, S. Reed, “Quantitative X-Ray analysis in the electron microscope”, IITRI, Chicago (IL), Estados Unidos, (1997).
- [52] L. Reimer, “Transmission Electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis”, Springer-Verlag, Berlin, Alemania, (1984).
- [53] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc. Oxford*, 103, 203 (1975).

-
- [54] O.L. Krivanek, N. Delby, A.J. Spence, R.A. Camps, L.M. Brown, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 153, 35 (1997).
- [55] P.D. Nellist, S.J. Pennycook, *Ultramicroscopy*, 78, 111(1999).
- [56] S.J. Pennycook, D.E. Jesson, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 938 (1990).
- [57] I. Arslan, A. Bleloch, E.A. Stach, N.D. Browning, *Phys. Rev. Lett*, 94, 025504 (2005).
- [58] N.D. Browning, I. Arslan, Y. Ito, E.M. James, R.F. Klie, P. Moeck, T. Topuria, Y. Xin, *J. Electron. Microsc.*, 50, 205 (2001).
- [59] J. Hilier, R.F. Baker, *J. Appl. Phys.*, 15, 663 (1944).
- [60] R.F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", Plenum Press, Nueva York (NY), Estados Unidos, (1996).
- [61] M.A. Moram y M.E. Vickers, *Rep. Prog. Phys.* 72, 036502 (2009).
- [62] S. Sego, R.J. Culbertson, A.E. Bair y T.L. Alford, *Mater. Chem. Phys.*, 46 277 (1996).
- [63] W. Paszkowicz, S. Podsiado, R. Minikayev y J. Alloys Compounds, 382, 100 (2004).
- [64] M.A. Moram, Z.H. Barber y C.J. Humphreys, *J. Appl. Phys.*, 102, 023505 (2007).
- [65] W. Paszkowicz, R. Cerny y S. Krukowski, *Powder Diffr.*, 18, 114 (2003).
- [66] F.M. Morales, D. González, J.G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla y O. Ambacher, *Acta Materialia* 57 5681 (2009).
- [67] S.S. Shapiro y M.B. Wilk, *Biometrika* 52, 591 (1965).
- [68] W. J. Conover, "Practical Nonparametric Statistics", Wiley, Weinheim, Alemania, (1999).
- [69] J. P. Royston, *Appl. Statist.* 44, 44 (1995).
- [70] K. Tsubouchi y N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* SU, 32, 634 (1985).
- [71] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone y V. Fiorentini, *Phys. Rev. B.*, 64, 45208 (2001).
- [72] L. E. McNeil, M. Grimsditch y R. H. French, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1132 (1993).
- [73] J. A. Chisholm, D. W. Lewis y P. D. Bristowe, *J. Phys. Condens. Matter*, 11 L235 (1999).
- [74] E. Ruiz, S. Alvarez y P. Alemany, *Phys. Rev. B*, 49, 7115 (1994).
- [75] K. Karch y F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, 56, 7404 (1997).
- [76] K. Kim, W.R.L. Lambrecht y B. Segall, *Phys. Rev. B* 53, 16 310 (1996).
- [77] Saib y Bouarissa, *J. of Phys. and Chem. of Sol.*, 67, 1888, (2006).
- [78] S.Yu. Davydov y A.V. Solomonov, *Tech. Phys. Lett.*, 25, 601 (1999).
- [79] A.F. Wright, *J. Appl. Phys.*, 82, 2833 (1997).
- [80] A. Marmalyuk, R. K. Akchurin y V. A. Gorbylev, *Inorganic Materials*, Vol. 34, No. 7, (1998).
- [81] J.M. Wagner y F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, 66, 115202 (2002).
- [82] S.P. Lepkowski, J.A. Majewski y G. Jurczak, *Phys. Rev. B*, 72, 245201 (2005).
- [83] K.Shimada, T. Sota y K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 84, 4951 (1998).
- [84] Lepkowski y Majewski, *Phys. Rev. B*, 75, 195303 (2007).
- [85] R. Kato y J. Hama, *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, 7617 (1994).
- [86] D.K. Pandey, D. Singh y R. R. Yadav, *Applied Acoustics*, 68, 766 (2007).
- [87] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, y G. Fischerauer, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2400 (1998).
- [88] A. Kampfe, B. Eigenmann, O. Vöhringer y D. Löhe, *High Temp. Mater. Process.*, 2, 309 (1998).
- [89] S. Q. Wang y H. Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 240, No. 1, 45 (2003).

-
- [90] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky y R.A. Evarestov, *Phys. Rev. B*, 58, 12 899 (1998).
- [91] S. Zhang y N. Chen, *Chemical Physics*, 309, 309 (2005).
- [92] V.Y. Davydov, *Semiconductors*, Vol. 36, No. 1, 41–44, (2002).
- [93] T. Azuhata, T. Sota y K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8, 3111 (1996).
- [94] K. Kim, W.R.L. Lambrecht y B. Segall, *Phys. Rev. B*, 53, 16 310 (1996).
- [95] J.A. Purton, M.Y. Lavrentiev y N.L. Allan, *Materials Chemistry and Physics*, 105, 179 (2007).
- [96] G. Carlotti, G. Gubbiotti, F.S. Hickernell, H.M. Liaw y G. Socino, *Thin Solid Films*, 310, 34 (1997).
- [97] M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader y P. Masri, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 4, No. 1, 204 (2007).
- [98] Y. Ohashi, M. Arakawa, T. Tanaka, S. Yoshida y K. Asano, *Appl. Phys. Express*, 1, 077004 (2008).
- [99] http://www.semitech.us/learn/InAlGaN_Alloys/#elastic
- [100] M. van Schilfgaarde, A. Sher, A.B. Chen, *J. Crystal Growth*, 178, 8 (1997).
- [101] G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L. J. Schowalter, S. Schujman y R. Gaska, *IEEE Electron. Lett.*, 39, 755 (2003).
- [102] G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L. J. Schowalter, S. Schujman, y R. Gaska, *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 53(1), 251 (2006).
- [103] R.R. Reeber y K. Wang, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 6, 3, (2001).
- [104] Y. Duan, G. Tang, L. Qin y L. Shi, *Eur. Phys. J. B*, 66, 211 (2008).
- [105] R. R. Reeber y K. Wang, *J. Electron Matter*, 25, 63 (1996).
- [106] K. Shimada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 12 (2006).
- [107] J.W. Schmidt y R.E. Taylor, “Simulation and analysis of industrial systems”, Homewood, R.D. Irwin (1970).
- [108] P. Bevington, D. K. Robinson, “Data reduction and error analysis for the physical sciences”, McGraw Hill, Nueva York (NY), Estados Unidos (1993).
- [109] Statistics: Vocabulary and symbols, International Organization of Standardization (ISO), Suiza.
- [110] A. Fischer, H. Kühne y H. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 73, 2712 (1994).
- [111] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* 27, 118 (1974).
- [112] R. People, J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 32 (1985).
- [113] http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/catalisis/tem-uca-server.htm
- [114] <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal1.pl>
- [115] A.E. Bair, T.L. Alford, S. Sego, Z. Atzmon y R.J. Culbertson, *Mat. Chem. and Phys.* 46, 283, (1996).
- [116] K.S.A. Butcher y T.L. Tansley, *Superlattices and Microstructures*, 38, 1-37 (2005).
- [117] A.I. Gusev, *Physics – Uspekhi*, 49 (7), 693-718 (2006)
- [118] S. Nakagura, T. Kusunoki, F. Kakimoto y Y. Hirotsu, *J. Appl. Cryst.*, 8, 65-66 (1975).
- [119] E. Dimakis, K. Tsagaraki, E. Iliopoulos, Ph. Komninou, Th. Kehagias, A. Delimitis y A. Georgakilas, *J. Crystal Growth*, 278, 367, (2005).
- [120] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, S. Müller y O. Ambacher, *Phys. Stat. Sol. (C)* (enviado).
- [121] L. Kirste, T. Lim, R. Aidam, S. Müller, P. Waltereit y O. Ambacher, *Phys. Stat. Sol. (C)* (enviado).